Brest 1971

Série B, N°6
N°d'ordre:8

THÈSE

présentée

à

L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

U.E.R. "MATIÈRE ET MER"

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean Paul VELLY

Contribution à l'étude de l'Effet Hall en milieu liquide (mercure, gallium et électrolytes) par la méthode de Corbino.

Soutenue le 25 juin 1971 devant la Commission d'examen :

MM. P. JOHANNIN — Président

P. AIGRAIN

E. PICARD — Examinateurs

N° d'enregistrement au C.N.R.S. : AO 5767

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545806_0003

Série B, N°6
N°d'ordre:8

THÈSE

présentée

à

L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

U.E.R. "MATIÈRE ET MER"

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean Paul VELLY

Contribution à l'étude de l'Effet Hall en milieu liquide (mercure, gallium et électrolytes) par la méthode de Corbino .

Soutenue le 25 juin 1971 devant la Commission d'examen :

MM.	P. JOHANNIN	Président
	P. AIGRAIN	Examinateurs
	E. PICARD	

N° d'enregistrement au C.N.R.S. : AO 5767

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT PROPOS

Cette étude a été réalisée au laboratoire de Physique des Liquides de l'Université de Bretagne Occidentale sous la direction de Monsieur E. J. PICARD Maître de Conférences.

Nous sommes heureux d'exprimer notre gratitude à Monsieur E. J. PICARD, qui nous a donné l'idée du sujet de cette thèse ainsi que les moyens de l'entreprendre. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de notre très profonde reconnaissance pour les conseils fructueux qu'il nous a prodigués.

Monsieur le Professeur AIGRAIN, Délégué Général à la Recherche Scientifique et Technique, a bien voulu accepter de faire partie du jury ; nous le remercions vivement de l'honneur qu'il nous fait.

Nos remerciements vont également à Monsieur le Professeur JOHANNIN qui a bien voulu consacrer son attention à l'examen de cette thèse et accepter la présidence du jury.

Nous remercions également toutes les personnes dont l'aide matérielle et technique nous a permis la réalisation de ce travail ; nous exprimons tout particulièrement notre gratitude à Mademoiselle MARTIN, dont l'aide dévouée et les conseils nous ont été précieux ainsi qu'à Monsieur LE GALL pour sa collaboration technique compétente.

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION 1

C H A P I T R E I

EXAMEN THEORIQUE DES EFFETS GALVANO ET THERMOMAGNETIQUES

INTRODUCTION 3

A - RAPPEL THEORIQUE

A - I - Théorie simplifiée de l'effet Hall isotherme 7

I - a - Cas d'un conducteur comportant un seul type de porteurs de charges.

a1. Calcul du coefficient de Hall R_H

a2. Mobilité de Hall. Angle de Hall.

I - b - Cas d'un conducteur comportant deux types de porteurs de charges.

I - c - Application aux solutions électrolytiques.

A - II - Principe de la méthode de Corbino. 15

B - ERREURS DANS LA MESURE DE L'EFFET HALL

B - I - Géométrie des éléments et largeur des contacts 17

B - II - Effets galvano et thermomagnétiques 18

B - III - Tension parasite due au courant d'alimentation de l'échantillon 20

B - IV - Tension parasite due aux mouvements hydrodynamiques 21

B - V - Autres sources d'erreur 22

C H A P I T R E II

Pages

DISPOSITIF DE MESURE - MODE OPERATOIRE

INTRODUCTION 23

A - DISPOSITIF DE MESURE

A - I - Alimentation 26

I - a - Générateur à phase variable
I - b - Amplificateurs de puissance " Cabasse" .

A - II - Circuit de détection 29

II - a - Amplificateur de faible bruit " CR 4 de de P.A.R."
II - b - Détecteur synchrone " JB 5 de P.A.R."

A - III - Circuit de compensation 31

A - IV - Bobines de détection 33

A - V - Cellules de mesure 37

V - a - Cellules préliminaires
V - b - Cellules définitives

A - VI - Production du champ magnétique 42

B - TECHNIQUE DE MESURE MODE OPERATOIRE

B - I - Remplissage des cellules 43

B - II - Positionnement des cellules 45

B - III - Mesure de l'induction magnétique 45

B - IV - Mesure de la mobilité de Hall des échantillons étalons 47

IV - a - Mesure de R_H
IV - b - Mesure de la résistivité des échantillons par la méthode de Van der Pauw

B - V - Détection du signal. 49

C H A P I T R E III

Pages

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - MESURES EFFECTUEES AVEC DIVERS ECHANTILLONS METALLIQUES SOLIDES 51

A - I - Résultats obtenus avec la bobine de détection de 4000 tours 54

A -II - Résultats obtenus avec la bobine de détection de 500 tours 58

B - MESURES EFFECTUEES AVEC LE MERCURE ET LE GALLIUM 61

B - I - Résultats obtenus avec la bobine de détection de 4000 tours 63

B -II - Résultats obtenus avec la bobine de détection de 500 tours 66

C - MESURES EFFECTUEES DANS LES GELS ET LIQUIDES ELECTROLYTIQUES 74

C - I - Mesures préliminaires 75

C -II - Etude de gels électrolytiques 78

C -III- Etude de solutions aqueuses électrolytiques 80

C H A P I T R E IV

Pages

INTERPRETATION DES RESULTATS

INTRODUCTION 88

A - CAS DU MERCURE ET DU GALLIUM 91

B - CAS DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES 95

B - I - Mobilités de Hall calculées sur la base de nos résultats expérimentaux, 95

B - II - Résultats expérimentaux observés en courant continu 96

B - III - Résultats expérimentaux observés en courant alternatif 98

B - IV - Interprétation théorique

Introduction 100

IV a - Théories statistiques

IV b - Modèle du proton " activé" 106

IV c - Modèle de l'électrolyte assimilé à un plasma faiblement ionisé 109

B - V - Discussion

CONCLUSION 115

BIBLIOGRAPHIE 122

I N T R O D U C T I O N

La mesure de l'effet Hall est une technique éprouvée dans les recherches sur les semi-conducteurs et les métaux à l'état solide. Les difficultés surgissent lorsqu'on l'utilise pour les liquides, à cause de l'absence de géométrie définie de l'échantillon, des mouvements hydrodynamiques et des effets thermomagnétiques.

En 1911, Corbino découvre une méthode originale de recherche du nombre de porteurs de charges dans les métaux. Cette méthode est utilisée par différents chercheurs pour l'étude de la mobilité de Hall dans les métaux et les semi-conducteurs. Tout en conservant le principe, nous avons adapté la méthode de Corbino aux travaux sur les métaux liquides et les solutions électrolytiques. Les échantillons étudiés se présentent sous forme de disques alors que dans la méthode classique de Hall ils ont généralement

une forme parallélépipédique. Dans l'effet Hall, la direction de la densité $\vec{j}$ du courant est longitudinale et on mesure généralement la composante ''transversale'' du champ électrique $\vec{E}$. Dans l'effet Corbino, la direction de $\vec{E}$ est radiale et on mesure la composante '' transversale '' de $\vec{j}$. Dans cette dernière méthode le courant transversal est déterminé par voie d'induction en travaillant en régime variable. La détection du signal se fait par une bobine extérieure à l'échantillon alors que dans la méthode de Hall elle s'opère au moyen de deux sondes introduites dans le milieu.

L'originalité de ce travail consiste à apporter la preuve expérimentale que la mobilité de Hall peut être évaluée dans le mercure, le gallium et les électrolytes, grâce à la méthode de Corbino.

Dans la première partie, nous exposons le principe de la mesure, et dans la deuxième, nous décrivons l'appareillage utilisé ainsi que le mode opératoire, en insistant particulièrement sur l'importance de l'élaboration des cellules.

Ensuite, dans le troisième chapitre, nous montrons les possibilités du montage en déterminant les mobilités de Hall de différents échantillons, se présentant sous forme métallique solide et nous indiquons les résultats obtenus avec les métaux liquides, Hg et Ga, et les électrolytes liquides ou gélifiés de conductivités électriques différentes.

Enfin, nous tentons d'expliquer les propriétés observées à la lumière des différentes théories statistiques émises ces dernières années.

C H A P I T R E I

EXAMEN THEORIQUE DES EFFETS GALVANO ET THERMOMAGNETIQUES

INTRODUCTION

L'effet Hall dans les métaux a été découvert en 1879 (1). Le métal utilisé est l'or en feuille rectangulaire de 1/10mm d'épaisseur, parcouru par un courant continu d'intensité 2 A et placé dans une induction magnétique, perpendiculaire au plan de la feuille, de module $1 Wb/m^2$. Le circuit de mesure est un galvanomètre de Thomson. Le coefficient de Hall obtenu est égal à $7.10^{-11} m^3 . A^{-1} . s^{-1}$. On remarque qu'aucun signe ne figure devant la valeur numérique de ce coefficient. A la suite de la publication de sa découverte par Hall, d'autres chercheurs entreprennent des expériences analogues sur l'or et d'autres métaux. Pour certains métaux (Cu, Ag, Al, Ni) le galvanomètre dévie dans le même sens que pour l'or, en revanche pour d'autres (Fe, Co, Zn, Cd) la déviation se produit en sens contraire. Les plus célèbres physiciens de l'époque élaborent de théories diverses et divergentes sur le signe à affecter au coefficient de Hall : - pour Au, Cu, Ag, Al, Ni et + pour les autres.

La découverte de Hall entraîne une floraison d'expériences qui aboutissent en 1886 et 1887 à la découverte de nouveaux ef--fcts galvano ou thermomagnétiques (Ettingshausen, Nernst, Righi et Leduc). La plupart de ces expériences sont faites sur des métaux à l'état solide, et quelques autres sont tentées sur le mercure.

Les mesures sur le mercure liquide conduisent certains chercheurs à penser qu'on peut trouver aussi un effet Hall dans d'autres liquides : les solutions électrolytiques. Sur ce sujet,

un bref rappel historique est nécessaire. En 1896, un physicien français Bagard, (2) (3), publie les résultats d'expériences d'effet Hall sur Cu SO_4 obtenus avec une solution de 1,6 mm d'épaisseur placée perpendiculairement à une induction magnétique d'environ 0,1 Wb/m^2 avec un courant continu de quelques dizaines de mA. Le coefficient de Hall de $CuSO_4$ qu'il obtient expérimentalement, est 10^6 fois plus élevé que la valeur calculée d'après les théories de l'époque et il en découle une vive controverse. D'autres expérimentateurs avec des expériences analogues n'obtiennent pas de résultats et l'oubli tombe sur l'effet Hall dans les électrolytes. (Toutes les recherches à ce sujet, effectuées entre 1880 et 1920, sont condensées dans le livre de L.L. Campbell (4)).

Un article de Forestier (5) sur ce sujet en 1932 ne suscite pas la renaissance de ces recherches pas plus d'ailleurs que celui de Welker en 1950 (6).

En 1958, E.J. Picard, travaillant sur les processus aux électrodes dans les solutions salines, envisage l'action d'une induction magnétique sur les cellules électrolytiques afin de perturber la couche diffuse de Gouy. Il parvient à détecter et à mesurer un effet Hall dans les solutions aqueuses de $K_4Fe(CN)_6$ (7).

De nos jours, de nombreux auteurs (Eigen (8), Ebseeb (9), Laforgue Kantzer (10), Mergault et Pagès-Nelson (11) (12), Gérard, Méton et al.(13) Holzapfel (75), Wendhausen (32), observent également un effet magnétoélectrique dans les solutions électrolytiques. La plupart de ces expérimentateurs utilisent des méthodes de mesure classiques maintes fois décrites (14) (15) (16). Les échantillons, traversés par un courant continu ou alternatif, ont également une forme parallélépipédique et sont placés dans un champ magnétique continu ou alternatif. Cependant les difficultés expérimentales de mise en évidence de l'effet Hall, rencontrées par ces chercheurs, sont nombreu-

ses. Les effets parasites dus aux gradients de température, aux phénomènes de polarisation et aux mouvements magnétohydrodynamiques dans les solutions sont importants. La difficulté expérimentale majeure est de mesurer des tensions inférieures au microvolt en présence d'un important bruit de fond. Nous avons pensé nous affranchir d'un certain nombre de difficultés expérimentales en adaptant aux électrolytes une méthode dérivée de l'expérience de Corbino en 1911 (17). L'effet Corbino constitue une méthode particulière de détermination de l'angle de Hall sur des disques. Il est basé sur le principe suivant : la résistance d'un disque alimenté par deux contacts, l'un central, l'autre périphérique, augmente en présence de champ magnétique. Cette variation de résistance peut s'expliquer par l'apparition d'une composante circulaire de courant. Adams en 1914 (18) (19) montre que l'effet Corbino est en réalité un effet Hall. Il considère pour cela un disque ayant un trou en son centre : (Figure 1). Un petit secteur est découpé dans le disque et des fils F_1 et F_2 sont soudés aux extrêmités. Si on connecte les fils f_1 et f_2 à un galvanomètre, une tension apparaît entre A et B lorsque l'échantillon est placé dans un champ magnétique.

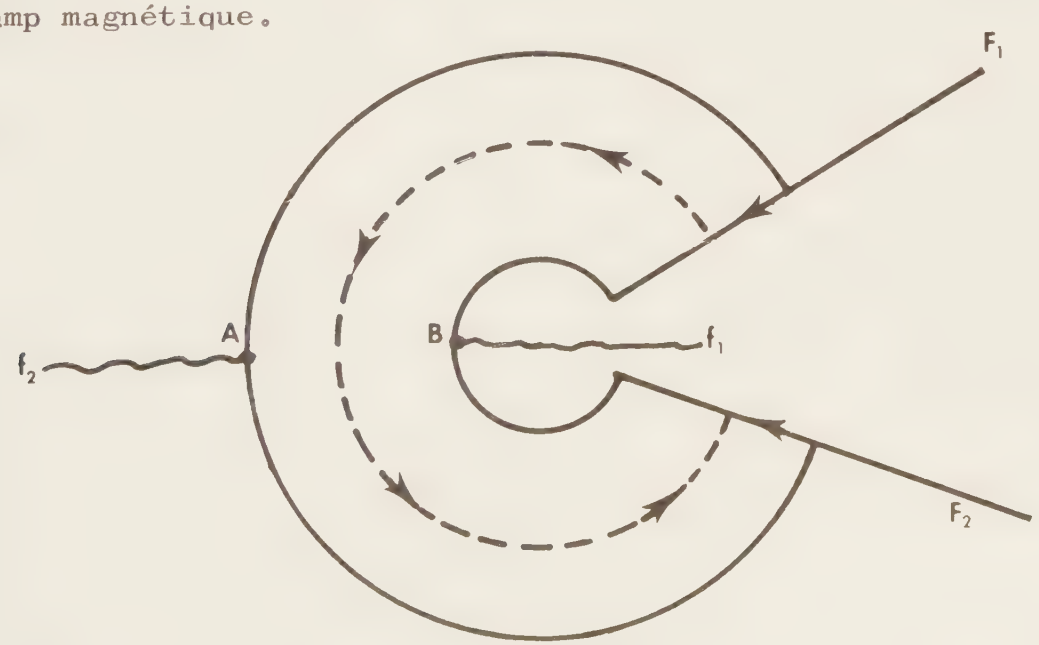


FIG 1 – Disque circulaire utilisé par Adams.

Adams définit l'effet Corbino comme l'effet galvanomagnétique fondamental car il est indépendant de l'épaisseur du disque et des limites géométriques qui introduisent des difficultés dans l'interprétation de l'effet Hall. La méthode de Corbino a été exploitée dans les métaux ou semi-conducteurs par Poppelbaum (20), Beck (21), Perrier (22), Kleinmann (23) et récemment par Fortini et Le Bourgeois (24) (25). Ces derniers mettent en évidence la composante circulaire du courant en plaçant une bobine de détection ayant même axe que le disque et très proche de celui-ci.

Le principal intérêt des mesures par effet Corbino dans les métaux liquides et les solutions électrolytiques est de diminuer le nombre des électrodes dans l'échantillon . En effet, les sondes utilisées pour la détection du phénomène sont supprimées, et seules les électrodes d'amenées du courant sont conservées.

A - RAPPEL THEORIQUE

A - I - THEORIE SIMPLIFIEE DE L'EFFET HALL ISOTHERME (20) (26)

I - a - Cas d'un conducteur comportant un seul type de porteurs de charges

a1. Calcul du coefficient de Hall R_H

Considérons un conducteur électrique soumis à l'action du champ $\vec{E}$ électrique et d'un champ magnétique $\vec{B}$. Les porteurs de charge sont les électrons de masse m, de charge e, et de densité volumique n. En plus des forces électromagnétiques, ces électrons sont soumis à des forces résistantes, de la part du réseau cristallin, assimilées à une force de frottement : $-\frac{mv}{\tau}$, dans laquelle τ est le temps de collision. Soit $\vec{v}$ (r, t) la vitesse d'un électron se trouvant au point r au temps t. Au temps t + dt cet électron se trouve en r + dr, son accélération peut s'écrire :

$$\vec{\gamma} = \frac{d}{dt} \left(\vec{v} \ (r,t) \right) = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}. \ \overrightarrow{grad}.) \ \vec{v}$$

On admettra que $\vec{v}$ est suffisamment petit et on négligera le terme : $(\vec{v} \ . \ \overrightarrow{grad}.) \ \vec{v}$

Ecrivons l'équation fondamentale de la dynamique :

$$m \frac{d}{dt} (\vec{v}(r,t)) = - \frac{m\vec{v}}{\tau} + e (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$$

En régime permanent, si $\vec{j} = n e \vec{v}$

$$0 = - \frac{m}{ne\tau} \vec{j} + e (\vec{E} + \frac{\vec{j}}{ne} \wedge \vec{B}) \qquad (1)$$

c'est la relation fondamentale de l'effet Hall.

lorsque $\vec{B} = 0$, $\vec{j} = \sigma_0 \vec{E}$ et $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$

Si $\vec{B}$ est parallèle à Oz, en projetant sur les 3 axes la relation (1), nous obtenons :

$$0 = - \frac{m}{ne\tau} j_x + e (E_x + \frac{1}{ne} B.j_y)$$

$$0 = - \frac{m}{ne\tau} j_y + e (E_y - \frac{1}{ne} B.j_x)$$

$$0 = - \frac{m}{ne\tau} j_z + e E_z$$

En posant $\alpha = \frac{eB\tau}{m}$,

$$\begin{vmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{vmatrix} = \sigma_0 \begin{vmatrix} \frac{1}{1+\alpha^2} & \frac{\alpha}{1+\alpha^2} & 0 \\ \frac{-\alpha}{1+\alpha^2} & \frac{1}{1+\alpha^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{vmatrix}$$

et $\vec{j} = \overline{\overline{\sigma}} \cdot \vec{E}$, $\overline{\overline{\sigma}}$ désignant le tenseur de conductibilité.

Si la densité de courant j est uniforme et parallèle à Ox :

$$j_x = \sigma_o \left[\frac{1}{1+\alpha^2} E_x + \frac{\alpha}{1+\alpha^2} E_y \right]$$

$$0 = j_y = \sigma_o \left[\frac{-\alpha}{1+\alpha^2} E_x + \frac{1}{1+\alpha^2} E_y \right]$$

En éliminant E_y, nous trouvons :

$$j_x = \sigma_o E_x \quad \text{et} \quad E_y = \frac{j_x B}{n\, e} = R_H j_x . B \qquad (2)$$

Le coefficient de Hall défini par :

$$R_H = \frac{1}{n\, e} \qquad (3)$$

est, dans ce cas simple, égal en grandeur et en signe à l'inverse de la densité des porteurs de charges de l'échantillon.

Si la conductivité est étudiée de plus près, sur la base de la distribution des vitesses des électrons, nous sommes conduits à la relation :

$$R_H = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{ne}$$

Une expression plus complète de R_H peut être obtenue à partir d'une fonction compliquée des états à la surface de Fermi. (27)

a2. Mobilité de Hall - Angle de Hall (Figure 2)

Le champ E_y que nous venons de calculer, est créé par les charges en mouvement soumises à la force de Laplace $\vec{F}$ et venant s'accumuler sur les faces de l'échantillon normales à Oy. -Ce champ E_y crée sur ces charges une force $\vec{F'}_y$ opposée à $\vec{F}$ et l'équilibre est atteint lorsque ces deux forces sont égales. Sous l'action de $\vec{B}$ nous avons donc une rotation des lignes de champ de θ appelé angle de Hall.

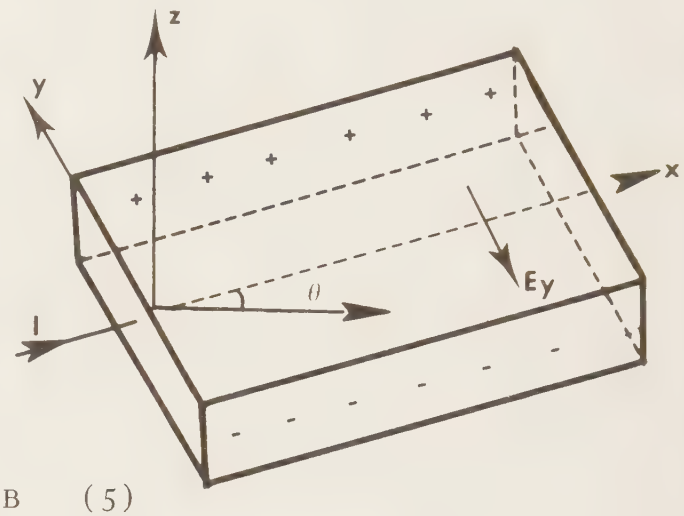


FIG. 2

$$tg\theta = \frac{E_y}{E_x} = \frac{V_x}{E_x} B = \mu_H B \qquad (5)$$

$$\mu_H = \frac{V_x}{E_x} = \frac{\sigma}{ne} \qquad (6)$$

μ_H désigne la mobilité de Hall des charges dans l'échantillon.

I - b - Cas d'un conducteur comportant deux types de porteurs de charges

Considérons maintenant deux sortes de porteurs de charges, à savoir par unité de volume, n_1 particules de charge e_1 positive et n_2 particules de charge e_2 négative. Les vitesses moyennes de ces particules sont respectivement $\vec{v_1}$ et $\vec{v_2}$. La densité de courant est alors donnée par :

$$\vec{j} = \vec{j_1} + \vec{j_2} = (\bar{\bar{\sigma}}_1 + \bar{\bar{\sigma}}_2)\vec{E}$$

$\bar{\bar{\sigma}}_1$ et $\bar{\bar{\sigma}}_2$ désignent les tenseurs de conductibilité des porteurs de charges 1 et 2.

$$\bar{\bar{\sigma}}_1 = \sigma_1 \begin{vmatrix} \frac{1}{1+\alpha_1^2} & \frac{\alpha_1}{1+\alpha_1^2} & 0 \\ \frac{-\alpha_1}{1+\alpha_1^2} & \frac{1}{1+\alpha_1^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

et

$$\bar{\bar{\sigma}}_2 = \sigma_2 \begin{vmatrix} \frac{1}{1+\alpha_2^2} & \frac{\alpha_2}{1+\alpha_2^2} & 0 \\ \frac{-\alpha_2}{1+\alpha_2^2} & \frac{1}{1+\alpha_2^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

La résolution de ce système donne :

$$j_x = \left[\frac{\sigma_1}{1+\alpha_1^2} + \frac{\sigma_2}{1+\alpha_2^2}\right] E_x + \left[\frac{\sigma_1\alpha_1}{1+\alpha_1^2} + \frac{\sigma_2\alpha_2}{1+\alpha_2^2}\right] E_y$$

$$j_y = \left[-\frac{\sigma_1\alpha_1}{1+\alpha_1^2} - \frac{\sigma_2\alpha_2}{1+\alpha_2^2}\right] E_x + \left[\frac{\sigma_1}{1+\alpha_1^2} + \frac{\sigma_2}{1+\alpha_2^2}\right] E_y$$

$$j_z = (\sigma_1 + \sigma_2) E_z$$

Dans le cas où le courant total est parallèle à Ox $j_y = 0$. En éliminant E_x nous obtenons le coefficient de Hall.

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = \frac{\left[\dfrac{\sigma_1 \mu_1}{1 + \mu_1^2 B^2} + \dfrac{\sigma_2 \mu_2}{1 + \mu_2^2 B^2} \right]}{\left[\dfrac{\sigma_1}{1 + \mu_1^2 B^2} + \dfrac{\sigma_2}{1 + \mu_2^2 B^2} \right]^2 + \left[\dfrac{\sigma_1 \mu_1 B}{1 + \mu_1^2 B^2} + \dfrac{\sigma_2 \mu_2 B}{1 + \mu_2^2 B^2} \right]^2}$$

Pour les champs B tels que :
$\mu_1^2 B^2 \ll 1$ et $\mu_2^2 B^2 \ll 1$ nous obtenons :

$R_H = \dfrac{\sigma_1 \mu_1 + \sigma_2 \mu_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}$, nous pouvons alors remplacer les vitesses moyennes $\vec{v_1}$ et $\vec{v_2}$ par les expressions approchées, $\mu_1 E$ et $\mu_2 E$, ce qui nous donne pour R_H :

$$R_H = \frac{n_1 e_1 \mu_1^2 + n_2 e_2 \mu_2^2}{(n_1 e_1 \mu_1 + n_2 e_2 \mu_2)^2} \qquad (7)$$

et pour la mobilité de Hall μ_H la valeur :

$$\mu_H = \frac{n_1 e_1 \mu_1^2 + n_2 e_2 \mu_2^2}{n_1 e_1 \mu_1 + n_2 e_2 \mu_2} \qquad (8)$$

La formule fondamentale de l'effet Hall peut être généralisée sous la forme suivante : (27) (28) (29) :

$$\vec{J} = \sigma_E \cdot \vec{E} + \sigma_B (\vec{B} \wedge \vec{E}) \qquad (9)$$

où σ_E et σ_B sont les composantes électriques et magnétiques du tenseur de la conductibilité (figure 3).

Dans cette expression :

$\sigma_E = \sum_j n_j e_j \mu_j$,

$\sigma_B = \mu_H \sigma_E$, d'où

$$\mu_H = \frac{\sum n_j e_j \mu_j^2}{\sum n_j e_j \mu_j} \qquad (10)$$

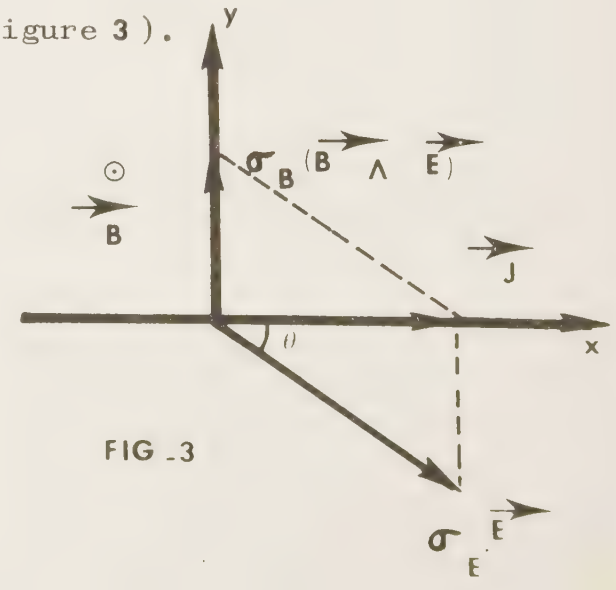


FIG -3

Si l'angle θ est assez petit pour qu'on puisse le confondre avec sa tangente, on écrit :

$$\theta \simeq \mu_H B = \frac{\sum_j n_j e_j \mu_j^2}{\sum_j n_j e_j \mu_j} \cdot B \qquad (11)$$

I - c - Application aux solutions électrolytiques

(7) (10) (11) (30 à 33) (53) (61)

Si nous assimilons la solution à un milieu conducteur dans lequel deux types de porteurs de charges participent aux phénomènes de transport, un effet Hall ionique est également plausible, et les formules établies précédemment sont encore applicables. Pour un électrolyte 1 - 1 la densité de courant est :

$$\vec{J} = n_c e \vec{v_c} - n_a e \vec{v_a} = \left[n_c e \mu_c - n_a e \mu_a \right] \vec{E} \qquad (12)$$

n_c désigne le nombre de cations par unité de volume.
n_a le nombre d'anions.
$\vec{v_c}$ la vitesse moyenne des cations.
$\vec{v_a}$ la vitesse moyenne des anions.
μ_c la mobilité des cations.
μ_a la mobilité des anions.

Les forces de Lorentz qui s'exercent sur chaque type d'ions s'écrivent :

$$\vec{F_c} = n_c e (\vec{E} + \vec{v_c} \wedge \vec{B})$$

$$\vec{F_a} = n_a e (\vec{E} + \vec{v_a} \wedge \vec{B})$$

$\vec{v_c}$ et $\vec{v_a}$ désignent les vitesses moyennes de déplacement des ions dans la direction du champ électrique, le champ magnétique ne changeant pas les grandeurs de ces vitesses. Au début du phénomène les cations et les anions sont déviés dans le même sens (figure 4). Il apparaît, ainsi, un champ électrique antagoniste dont l'action sur chaque type d'ions annule exactement la force de Lorentz. La tension de Hall peut être considérée comme la tension nécessaire pour réduire le courant ionique transversal à 0. Son expression, déduite du paragraphe précédent s'écrit :

$$V_H = \frac{n_c e \mu_c^2 - n_a e \mu_a^2}{(n_c e \mu_c - n_a e \mu_a)^2} \cdot \frac{I B}{d}$$

dans le cas d'un électrolyte binaire. A partir de cette relation nous pouvons déterminer l'intensité du champ de Hall en fonction de l'intensité du champ de commande E_C appliqué à l'échantillon :

$$E_H = \frac{n_c e \mu_c^2 - n_a e \mu_a^2}{(n_c e \mu_c - n_a e \mu_a)} \cdot E_C B$$

En supposant que la dissociation de l'électrolyte soit complète et pour des hypothèses de quasi neutralité nous avons :

$$E_H = (\mu_c + \mu_a) \cdot E_C B \qquad (13)$$

Les mesures d'effet Hall jointes à des mesures de conductibilité doivent donc, en théorie, nous permettre de connaître les contributions individuelles de chaque type de porteurs. En effet, dans les mesures de conductibilité électrique, seule la différence $\mu_c - \mu_a$ est mesurable à condition, bien entendu, de connaître le degré de dissociation de l'électrolyte étudié et la mobilité des molécules non dissociées.

Dans la relation (13) l'intensité du champ de commande E_C détermine l'échauffement de l'échantillon. Nous verrons au moment de l'exposé des résultats expérimentaux l'importance prise par la thermostatisation de la cellule de mesures. Si nous considérons, par exemple, l'unité de volume de l'échantillon nous avons :

$$E^2 \cdot \sigma_E = C \cdot \frac{dT}{dt}$$

où C désigne la capacité calorifique par unité de volume

$\frac{dT}{dt}$ le coefficient d'accroissement de la température

et

$$E_H = (\mu_C + \mu_a) \cdot \left(\frac{C}{\sigma_E} \cdot \frac{dT}{dt}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Les tensions théoriques mises en jeu sont faibles (inférieures au microvolt). Ces valeurs sont confirmées par

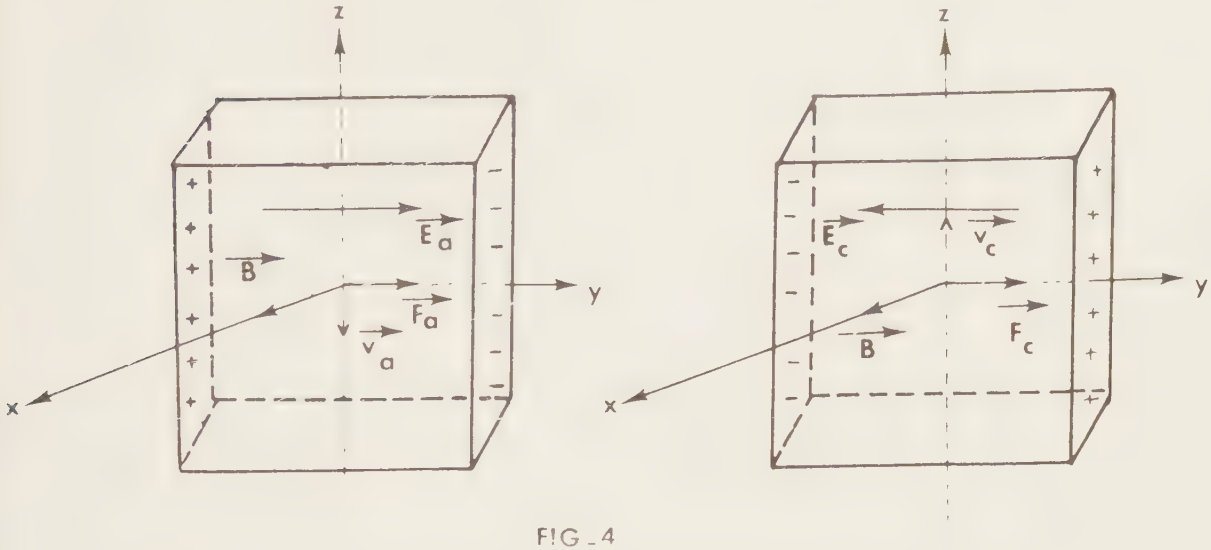


FIG.4

Friedmann qui, à l'aide d'un calcul théorique plus élaboré, donne pour V_H la valeur : $V_H = 3.10^{-7}$ V

pour une solution de HCl (0,01 N, dans un champ d'induction de 1 Wb/m^2 et une température constante durant l'expérience à 10^{-4} °C près).

A - II - PRINCIPE DE LA METHODE DE CORBINO (23) (24) (25)

Dans cette méthode, l'échantillon en forme de disque est soumis à une tension alternative radiale et placé dans un champ magnétique constant perpendiculaire à son plan. Des courants circulaires dus à l'effet Hall induisent une tension dans une bobine extérieure coaxiale au disque (figure 5).

Le champ électrique $\vec{E}$, l'induction magnétique $\vec{B}$ et la densité de courant $\vec{J}$ sont reliés entre eux par la relation (9) ainsi que par les équations de Maxwell. A une distance r du centre du disque, le champ magnétique fait appa-

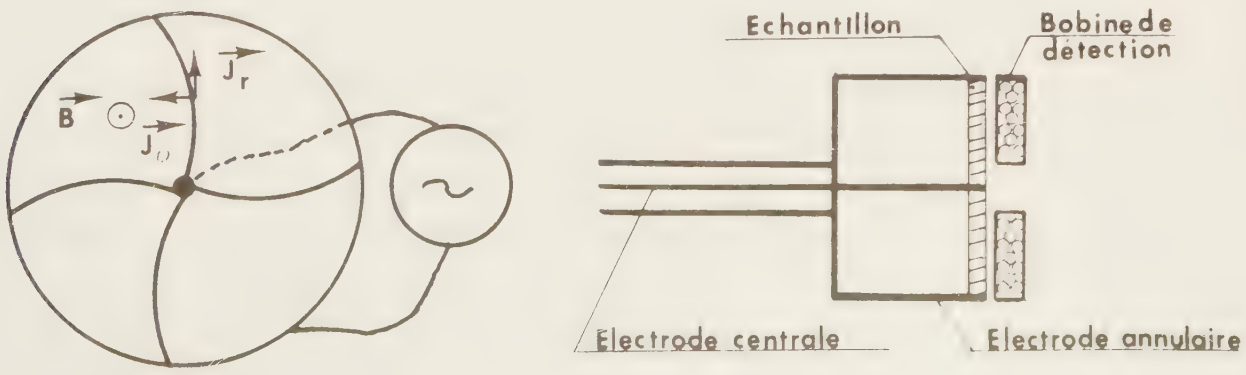


FIG. 5 Schéma de principe de la méthode de Corbino.

raître une composante angulaire $\vec{J}_\varphi$ de la densité de courant $\vec{J}$ qui s'écrit :

$$\vec{J} = \vec{J}_r + \vec{J}_\varphi$$

Le courant étant conservatif :

$$J_r = \frac{I}{2\pi r w}$$

w est l'épaisseur du disque.
I l'intensité du courant d'alimentation.

D'après l'équation (9) :

$$J_\varphi = \sigma E_\varphi + J_r \, tg\theta$$

σ désigne la conductivité électrique.
E_φ le champ électromoteur d'induction.
θ l'angle de Hall.

Aux basses fréquences, E_φ est négligeable (25) et $J_\varphi = J_r \, tg\theta$

La difficulté principale de la méthode de Corbino est le calcul du flux induit Φ_i dans la bobine de détection par les courants angulaires. Le calcul de Φ_i se réduit à la détermination du couplage d'une bobine avec une distribution de courant donnée en utilisant la formule de Neumann. Fortini et Le Bourgeois (24) (25) obtiennent l'expression suivante :

$$\Phi_i = K \, n \, I \, \mu_H \, B.$$

dans le cas des basses fréquences.
- K désigne un coefficient de forme complexe dépendant surtout des caractéristiques géométriques de la bobine ainsi que du couplage échantillon-bobine.
- n le nombre de tours de la bobine de détection.
- μ_H la mobilité de Hall.

Pour un courant de fréquence F, la tension induite V_i aux bornes de la bobine sera :

$$V_i = K' n \, F \, I \, \mu_H \, B \qquad (14)$$

B - ERREURS DANS LA MESURE DE L'EFFET HALL

Les erreurs commises dans la mesure de l'effet Hall étant abondamment commentées dans la littérature (4) (34 à 38), nous ne mentionnerons que les plus importantes.

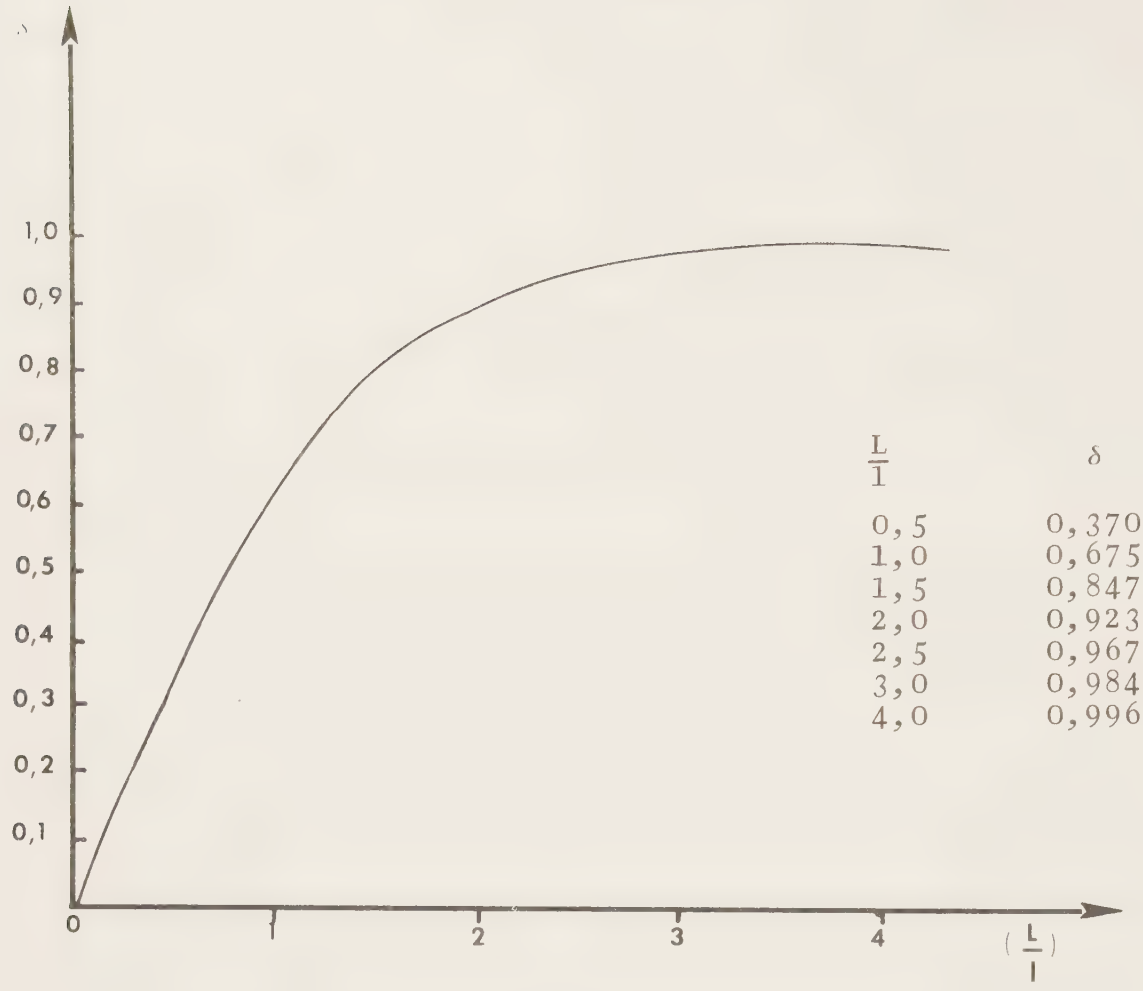
B - I - GEOMETRIE DES ELEMENTS ET LARGEUR DES CONTACTS

Une étude menée par Isenberg, Russel et Greene (35) ainsi que par Volger (38), montre que le rapport δ de la tension de Hall mesurée sur une plaque de longueur L et de largeur l à la tension que fournirait une plaque de même largeur mais de longueur infinie parcourue par le même courant est donnée par :

$$\delta = \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)^2} \cdot \operatorname{th}\left[\left(\frac{2k+1}{2} \right) \frac{l}{L} \right]$$

Sur la figure 6 nous avons représenté la courbe donnant la variation de δ en fonction de $\frac{L}{l}$. J. P. JAN (14) dans une étude sur le fer massif, montre que cette courbe est la plus satisfaisante. Pour $\frac{L}{l} = 5$ nous avons une tension de Hall = 99,7 % de la valeur maximale.

En outre, la constante de Hall tend vers un maximum lorsque le rapport de la largeur s des sondes de Hall à la longueur L de la lame tend vers 0. Il est tout indiqué de prendre $\frac{s}{L}$ aussi petit que possible (~ 0,04).



$\frac{L}{l}$	δ
0,5	0,370
1,0	0,675
1,5	0,847
2,0	0,923
2,5	0,967
3,0	0,984
4,0	0,996

FIG – 6 – Rapport $\delta\left(\frac{L}{l}\right)$ de la tension de Hall mesurée sur un échantillon de dimensions finies à la vraie tension de Hall mesurée sur un échantillon infiniment long.

B – II – <u>EFFETS GALVANO ET THERMOMAGNETIQUES</u> (Figure 7)

En plus de l'effet Hall précédemment décrit, d'autres effets peuvent se manifester.

a – Effet Ettingshausen

Si l'échantillon est traversé par un courant électrique I et placé dans un champ magnétique, perpendiculaire à son plan, il apparaît une différence de température galvanomagnétique transversale entre les sondes. C'est l'effet Ettingshausen.

$$\Delta T \simeq \frac{P\ B\ I}{d}$$

ΔT différence de température entre les sondes

P coefficient d'Ettingshausen

d épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient d'Ettingshausen P est de la forme :

$$P = \frac{a}{K}$$

où: a est une constante dépendant de la nature du métal
K désigne la conductivité thermique

Il en résulte une tension :

$$\Delta V \simeq \epsilon \Delta T$$

ϵ est le pouvoir thermoélectrique du couple sonde de Hall-échantillon.

b - Effet Nernst.

Si un gradient de température existe suivant l'axe des y, il apparaît suivant l'axe des z, un gradient de potentiel :

$$\frac{dV}{dz} \simeq K. \frac{dT}{dy},$$

le champ magnétique étant dirigé suivant l'axe Ox.

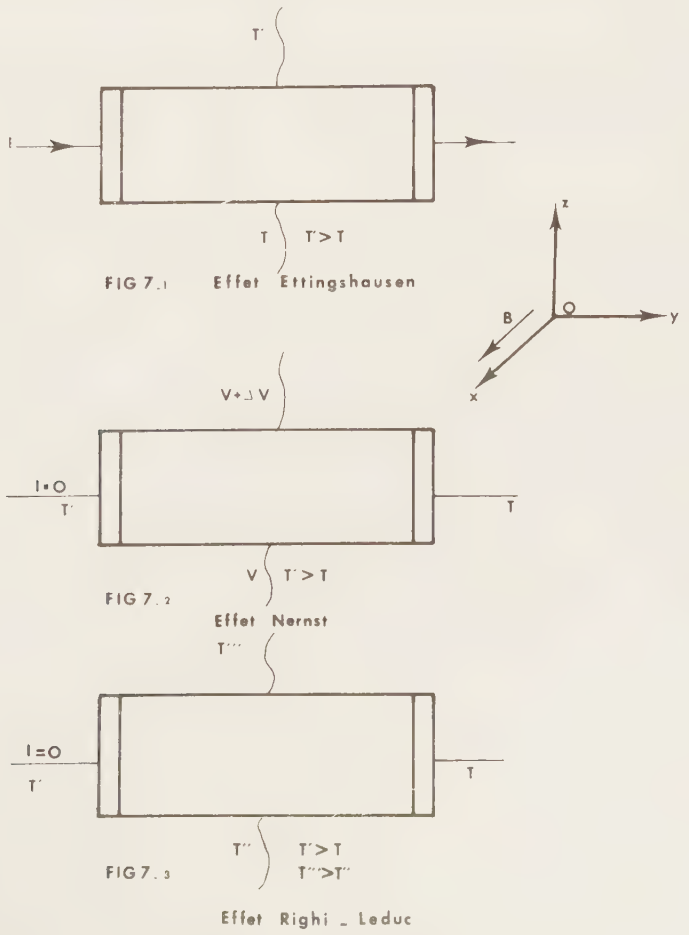


FIG 7.1 Effet Ettingshausen

FIG 7.2 Effet Nernst

FIG 7.3 Effet Righi - Leduc

c - Effet Righi-Leduc

Cet effet produit un gradient de température dans la direction des z s'il existe un gradient de température suivant l'axe des y, le champ magnétique étant toujours d'axe Ox.

$$\frac{dT}{dz} \simeq K' \frac{dT}{dy}$$

et $$\frac{dV}{dy} \simeq K'' \frac{dT}{dy}$$

La plupart de ces forces électromotrices parasites peuvent être réduites lorsqu'on travaille en courant continu, en plaçant l'échantillon dans un bain isotherme et par inversion combinée du courant et du champ magnétique.

Les mesures faites en courant alternatif éliminent ces effets thermiques et magnétothermiques à l'exception de l'effet Righi-Leduc.

B - III - TENSION PARASITE DUE AU COURANT D'ALIMENTATION DE L'ECHANTILLON

En principe, si les deux sondes de mesure de la tension de Hall se trouvent sur la même équipotentielle, il ne doit apparaître aucune tension parasite due au courant d'alimentation. Néanmoins, il est très difficile d'aligner parfaitement les deux électrodes de Hall et une tension parasite existe toujours, en l'absence de champ magnétique, malgré le soin extrême apporté à la fabrication des cellules ce qui implique une méthode de compensation de cette tension de non alignement. Le déséquilibre entre les sondes est compensé, pour une température donnée, par différents branchements en pont de résistances en courant continu. (Figure 8)

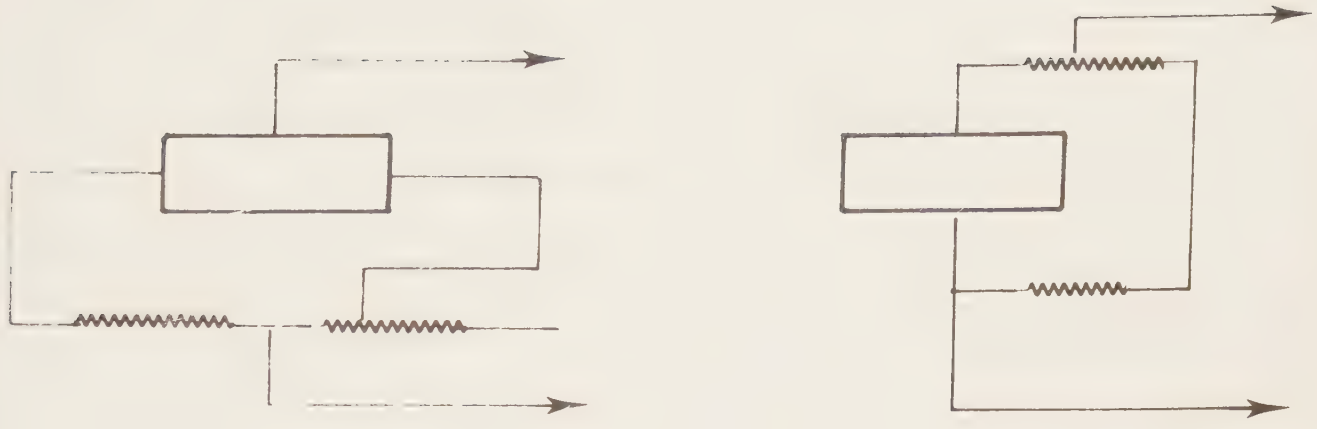


FIG. 8

Le réglage du point isoélectrique est très difficile à obtenir pour les solutions électrolytiques, surtout pour les solutions faiblement concentrées. Ce point se déplace continuellement à cause des mouvements de la solution (7). De plus avec le courant continu, le dégagement gazeux aux électrodes de commande, modifie sans cesse la distribution des lignes de courant. L'emploi d'un courant alternatif réduit les phénomènes d'électrolyse mais impose une méthode de compensation plus complexe car il faut annuler la tension de non alignement en amplitude et en phase.

B - IV - TENSION PARASITE DUE AUX MOUVEMENTS HYDRODYNAMIQUES

Ces tensions apparaissent dans les métaux liquides et les solutions électrolytiques. Les densités de courant ainsi que l'induction magnétique importantes, nécessaires pour produire une tension galvanomagnétique mesurable, entraînent l'apparition d'une force transversale sur l'échantillon. Le fluide reste en équilibre si cette force est neutralisée par une force égale et opposée due à un gradient de pression prenant naissance dans le fluide environnant. Si la densité de

courant et le champ magnétique ne sont pas parfaitement uniformes, le gradient de pression n'équilibre pas la force électromagnétique en chaque point et des courants circulaires prennent naissance (7). Ces courants se manifestent aux bornes des sondes par une tension proportionnelle à $J.B^2$ (39).

L'utilisation d'un courant alternatif de fréquence suffisamment élevée (F > 1 kHz) et d'échantillons de faible épaisseur, diminue l'intensité des courants circulaires.

B - V - AUTRES SOURCES D'ERREUR (37)

La plus importante est la tension induite dans les boucles formées par les fils conducteurs du montage. Nous pouvons également mentionner l'effet de magnétorésistance. C'est le changement relatif de la résistance de l'échantillon ΔR, par rapport à la résistance R_o dans un champ d'induction nul, lorsque ce dernier est perpendiculaire à l'échantillon.

$$\frac{\Delta R}{R_o} = \frac{R - R_o}{R_o}$$

L'effet de magnétorésistance est proportionnel au carré de B,

Pour les solutions électrolytiques, il faudrait tenir compte de la magnétorésistance dans les champs d'induction supérieurs à 100 Wb/m^2.

Nous allons montrer, dans le chapitre suivant, que la méthode de Corbino permet d'éliminer ou de réduire certaines des tensions parasites précédentes.

C H A P I T R E II

DISPOSITIF DE MESURE - MODE OPERATOIRE

I N T R O D U C T I O N

La mesure de l'effet Corbino nécessite un appareillage identique à celui utilisé pour l'effet Hall. Le choix des techniques expérimentales proposées est très varié. Dans la physique du corps solide, il n'existe pas moins d'une quinzaine de méthodes pour déterminer la densité et la mobilité des porteurs (14) (40). Cependant, les mesures les plus sensibles sont réalisées avec des méthodes utilisant le courant alternatif. Pour ces dernières, nous ferons la distinction entre celles effectuées avec ou sans champ magnétique alternatif.

a - Méthode avec courant et champ magnétique alternatifs.

C'est la méthode de Russel et Whalig (15). Si le courant I et l'induction magnétique B sont respectivement de la forme :

$$I = I_o \sin \omega_1 t$$

$$B = B_o \sin \omega_2 t$$

à des fréquences différentes F_1 et F_2, la différence de potentiel V_H prend alors la forme :

$$V_H = \frac{R_H \, I_o \, B_o}{2 \, d} \left(\cos (\omega_1 - \omega_2)t - \cos (\omega_1 + \omega_2)t\right)$$

Un instrument de mesure sélectif donne :

$$V_{eff} = \frac{R_H \cdot I_{eff} \cdot B_{eff}}{\sqrt{2} \cdot d}$$

aux fréquences $F_1 + F_2$ ou $F_1 - F_2$. La fréquence du signal de Hall doit être assez petite pour que les couplages capacitifs soient réduits au minimum.

Cette méthode présente les avantages suivants :

a. réduction du dégagement gazeux aux électrodes

b. élimination des sources d'erreur dues aux effets thermoélectriques et thermomagnétiques (effets Ettingshausen, Nernst).

c. élimination des tensions induites dues aux mouvements magnétohydrodynamiques, qui sont, nous l'avons déjà vu, proportionnels à $J.B^2$.

Elle a aussi les inconvénients suivants :

a. obligation de réduire l'inductance de l'électroaimant au moyen d'une batterie de condensateurs.

b. des signaux de fréquences égales à celles de I et B peuvent interférer dans le circuit et simu-

ler un signal de même fréquence que la tension à mesurer.

c. difficulté de produire des champs magnétiques d'induction élevée.

Néanmoins plusieurs montages fonctionnant sur ce principe ont permis la détermination de l'effet Hall avec succès dans les métaux liquides (41 à 44) et même dans les conducteurs ioniques (7) (13)

b - Méthode avec courant alternatif et champ magnétique continu

Wilson (45), dans les métaux liquides, et Wendhausen (32) dans les solutions électrolytiques, utilisent cette méthode pour la mesure de l'effet Hall.L'utilisation du courant continu pour le champ magnétique permet de produire plus facilement des inductions plus élevées.En contre partie, des tensions parasites induites dans le circuit des sondes peuvent être la conséquence :

- de mauvaises conditions isothermes
- des mouvements hydrodynamiques

et sont à la même fréquence que la tension de Hall.

Chacune de ces techniques possède donc ses avantages et ses désavantages.

Comme nous ne disposons pas d'un électroaimant puissant en alternatif, nous adoptons un montage dérivé de cette méthode.

A - DISPOSITIF DE MESURE

La figure 9 donne le schéma de principe du montage.

Il faut distinguer parmi les éléments qui le constituent :

- l'alimentation
- le circuit de détection
- le circuit de compensation
- les bobines de détection
- les cellules de mesure
- la production de l'induction magnétique

A - I - ALIMENTATION

A l'entrée des appareils, la tension du secteur (220 volts, 50 Hz) est stabilisée par un régulateur électronique de tension '' Sorensen n° 5 000 S ''. Cet appareil fournit une tension stabilisée à 1 %. La charge maximale disponible est de 5 KW.

I - a - Générateur à phase variable

Ce générateur, du type 203 A de chez Hewlett Packard, possède deux sorties fournissant des ondes sinusoïdales ou carrées. Une des sorties, à phase variable, de 0 à

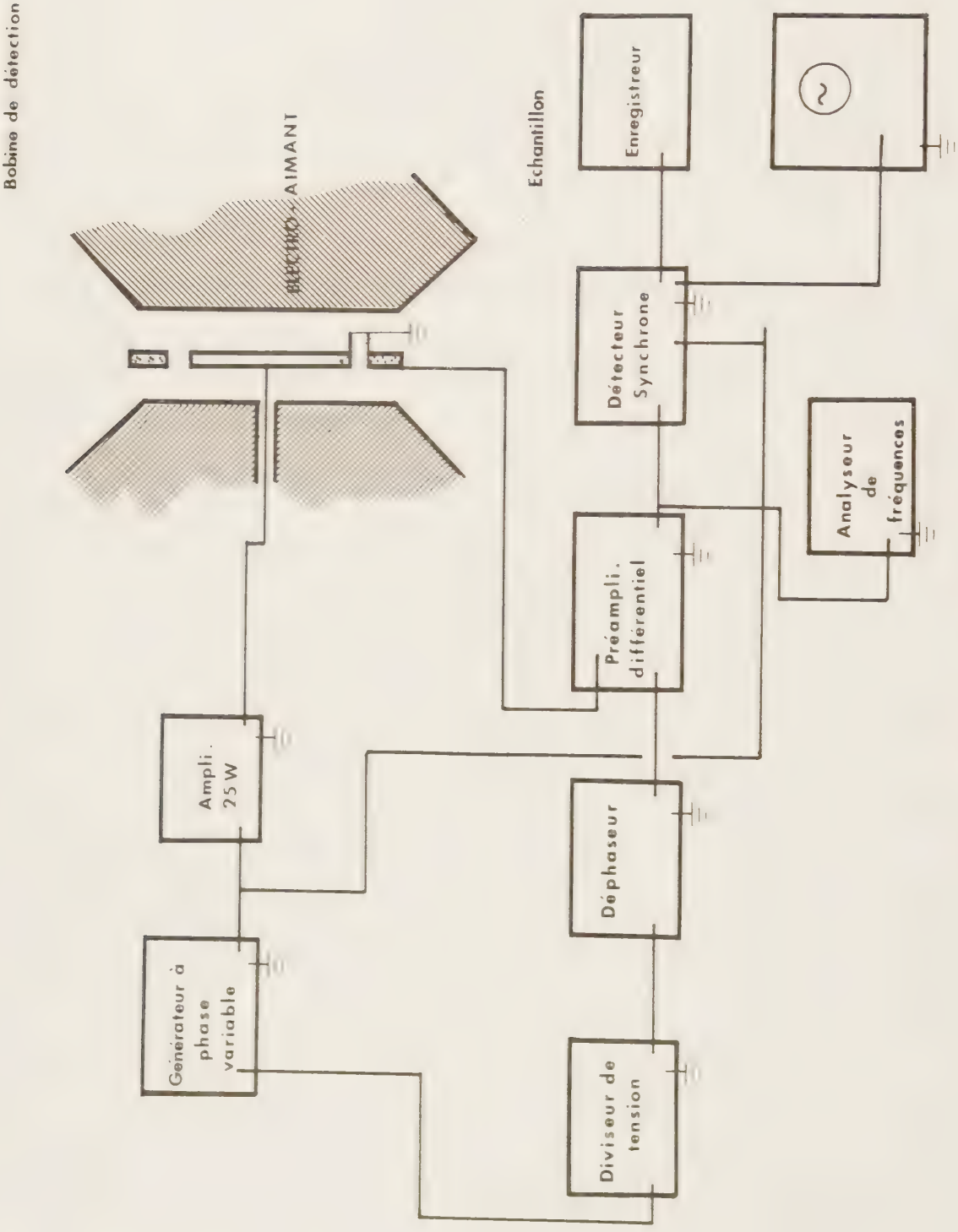


FIG. 9 Schéma d'ensemble du dispositif de mesure

à 360°, alimente le circuit de compensation, l'autre alimente les amplificateurs de puissance, donnant la tension appliquée à l'échantillon, et pilote le circuit de détection.

Le domaine de fréquences s'étend de 0,005 Hz à 60 kHz en 7 calibres. La tension maximum disponible à chaque sortie est de 30 volts crête à crête et la puissance de sortie, de 40 mW.

I - b - Amplificateurs de puissance '' Cabasse ''

Ils débitent un courant d'intensité constante, de quelques mA dans le cas des liquides électrolytiques à 1 A dans le cas des métaux. L'impédance de charge étant variable, nous utilisons deux types d'amplificateurs. Un des amplificateurs de 25 watts à haute impédance de sortie, à intensité régulée, sert à alimenter les cellules électrolytiques. Il permet de faire circuler 10 mA dans 200 000 Ω . Le taux de distorsion est alors de 1,5 % à 1 kHz. Un commutateur, sur le transformateur de sortie, offre la possibilité de travailler dans d'excellentes conditions avec des impédances de charge allant de 2 à 200 kΩ . La tension aux bornes de sortie s'élève, par exemple, à plus de 2 000 V dans le cas d'un débit de 10 mA dans 200 kΩ . L'autre amplificateur de 25 watts est au contraire à faible résistance interne. Le transformateur de sortie comporte 12 enroulements secondaires dont le groupement en série ou en parallèle permet les impédances de charges optimum de 5 - 20 - 45 - 80 Ω .

Le courant d'alimentation est mesuré en prélevant la tension aux bornes d'une résistance étalon en série, au moyen d'un voltmètre sélectif, de sensibilité maximum 100 μV (Bruel et Kjaer).

A - II - CIRCUIT DE DETECTION

Les signaux recueillis étant toujours très faibles (une fraction de μV dans le cas des liquides électrolytiques), un montage soigné à faible niveau de parasites et de bruits de fond était donc nécessaire.

II - a - Amplificateur de faible bruit '' CR 4 de P.A.R. ''.

Il est du type amplificateur différentiel. Il reçoit deux signaux, l'un provenant de la bobine de détection, d'impédance 1 000 Ω environ, l'autre du dispositif de compensation. L'appareil possède :

- une haute impédance d'entrée (50 MΩ shunté par 10 pF).
- une faible impédance d'entrée (50 kΩ minimum)
- une impédance de sortie inférieure à 100 Ω .

Le gain varie de 20 à 80 db et sa stabilité est de $\pm$ 1 db. Pour empêcher la surcharge des étages amplificateurs d'entrée, les signaux doivent être inférieurs à 40 mV crête à crête. Le maximum de sortie est de 5 volts crête à crête dans une charge de 10 kΩ.Si les signaux d'entrée sont en dessous du maximum autorisé, le gain est linéaire à $\pm$ 1 %.

Cet appareil nous permet également de choisir une bande passante caractéristique, une partie de l'appareil fonctionne en filtre passe haut tandis qu'une deuxième partie fonctionne en filtre passe bas. Le domaine des fréquences de coupure s'étend de 1 Hz à 300 kHz et l'atténuation est de 12db/ octave. Il est donc recommandé de choisir des fréquences de coupure supérieure et inférieure différentes d'au moins une octave puisqu'une convergence plus serrée entraîne une atténuation plus grande dans la région correspondant à la bande passante.

II - b - Détecteur synchrone '' J.B. 5 de P.A.R. ''

Il offre l'avantage de détecter les variations de phase de la tension à mesurer. Un oscillateur incorporé permet de l'utiliser comme générateur de fréquences.

Un signal de référence convenablement amplifié et écrêté, pilote le circuit de détection. Il ne laisse passer que la composante du signal détecté qui a la même fréquence et une différence de phase constante par rapport à lui. Nous observons à la sortie, une tension continue. Le gain atteint 80 db environ. Un signal inférieur de 40 db au bruit blanc dans une bande de 1 kHz, symétrique autour de la fréquence du signal, peut être détecté dans un rapport signal-bruit égal à 1. L'harmonique 2 est atténuée de 60 db. A la sortie se trouve un filtre RC dont la constante de temps peut prendre les valeurs : 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1, 3 et 10 secondes. Une grande constante temps, de l'ordre de quelques secondes, élimine donc les fluctuations qui se produisent encore. Nous disposons également, à la sortie du détecteur synchrone, d'un oscillographe qui nous sert à contrôler les signaux, et d'un enregistreur galvanométrique '' Easterline Angus '' de résistance interne à 2 kΩ et de sensibilité 0 - 1 mA.

Un montage simple permet d'étalonner cet appareil en envoyant à l'entrée du dispositif une différence de potentiel rigoureusement connue. De la déviation apparue sur l'enregistreur, on déduit par simple rapport, la valeur de la différence de potentiel mesurée. Nous avons vérifié que le gain est linéaire et que le degré de compensation ne modifie en rien le signal détecté.

Le bruit total du système de détection détermine le niveau du signal détectable. Il est défini par la relation suivante :

$$\text{Bruit Total} = \text{Bruit Thermique de la source} \cdot 10^{\left(\frac{\text{Bruit de l'amplificateur}}{20}\right)}$$

La valeur quadratique du bruit thermique (bruit Johnson) prenant naissance dans la bobine de détection est définie par :

$$V_b = 4\,k\,T\,R\,\Delta f$$

avec : k (constante de Boltzmann) = 1, 38 10^{-23} Joules /°K

T (température absolue) = 290° K

R (résistance de la source) = $10^{3}\ \Omega$

Δf (bande passante de l'amplificateur) = 0,025 Hz si le coefficient d'atténuation est de 6 dB/octave et la constante de temps de 1s, nous obtenons :

$$V_b = 2 \text{ nV}$$

La tension de bruit de l'amplificateur indiquée par le constructeur est 3 dB à 5 k Hz pour une source de $10^{3}\ \Omega$ En reportant ces valeurs numériques, dans l'expression donnant le bruit total, nous obtenons :

Bruit Total = 3 nV (valeur quadratique moyenne)

Cette valeur indique, en quelque sorte, l'ordre de grandeur du plus petit signal mis en évidence par notre système de détection.

A - III - CIRCUIT DE COMPENSATION

Il est nécessaire d'annuler la différence de potentiel qui existe aux bornes de la bobine de détection en l'absence d'induction magnétique. Cette différence de potentiel est due :

- d'une part à l'inhomogénéité de l'échantillon
- d'autre part aux difficultés d'obtenir des lignes de courant parfaitement radiales.

Cette tension varie également avec la résistivité des échantillons étudiés. Pour les solutions électrolytiques, elle est d'un ordre de grandeur 100 à 1 000 fois supérieure à l'effet galvanomagnétique mesuré. Le circuit de compensation destiné à annuler ces différences de potentiel doit donc être réalisé avec soin. Le problème consiste à compenser ces tensions en dessous d'un certain niveau. Ce niveau se situe vers 0,3 μV.

Comme nous l'avons déjà dit, le dispositif de compensation est branché à l'une des entrées de l'amplificateur différentiel (figure10).

Un signal provenant de la sortie à phase variable du générateur basses fréquences, alimente un diviseur de tension à transformateur comprenant 6 décades (A.O.I.P.). Les enroulements de ce dernier sont en fil émaillé gras et les tores en ruban de Perminphy et Superminphy de 0,1 mm d'épaisseur (perméabilité relative 50 000 à 250 000). A la sortie on peut ainsi obtenir toutes les tensions entre U, tension d'entrée, et $10^{-6}U$ par bonds de 10^{-6}. Cependant, aux fréquences élevées ($>$ 10 kHz), la capacité répartie des enroulements introduit une erreur non négligeable, malgré la faible valeur des impédances de fuite, les seules à intervenir lorsque l'alimentation se fait au moyen d'une source d'impédance négligeable.

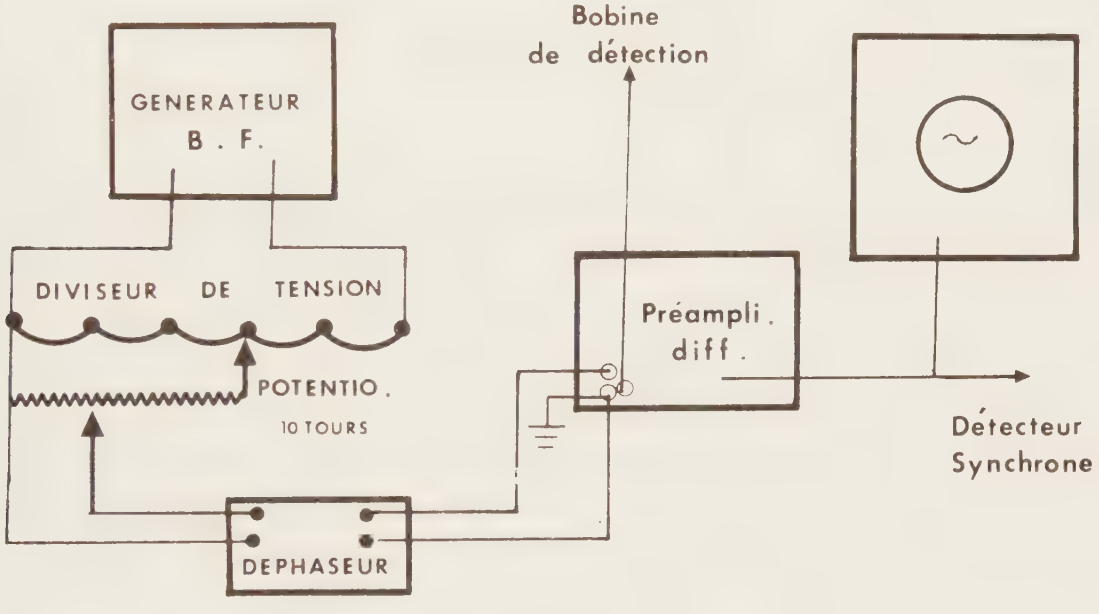


FIG.10 Circuit de Compensation

A la sortie du diviseur de tension, un potentiomètre de précision (10 tours - 100 Ω) permet un réglage très fin de la tension de compensation. La compensation peut être obtenue par approximations successives, en agissant sur la phase et l'amplitude d'un déphaseur . Le contrôle de ces ajustages est possible à la sortie de l'amplificateur différentiel, grâce à un oscillographe cathodique et un analyseur de fréquences.

Le circuit de compensation permet donc la mise à zéro, c'est-à-dire la réduction du signal parasite en dessous du μV. Pour les liquides électrolytiques, ce 0 est difficile à maintenir car l'amplitude du signal à compenser est élevée et de plus, des mouvements de convection modifient sans cesse l'équilibre.

A - IV - BOBINES DE DETECTION

Le signal recueilli aux bornes de la bobine de détection dépend :

- du couplage échantillon-bobine, représenté par l'induction induite B_i
- du nombre de tours de fil n,
- de la fréquence F.

La force électromotrice induite est donc :

$$E = n \frac{d \phi_i}{dt} \approx n.F.s.B_i$$

s étant la section de l'échantillon coaxial à la bobine.

Pour recueillir le maximum de signal, la bobine doit être placée le plus près possible de l'échantillon pour que les lignes de force créées par ce dernier la traversent. Pour cela deux solutions :

a - Placer la bobine autour de l'échantillon, ce qui présente l'avantage de faciliter la construction des cellules.

b - Placer la bobine contre l'échantillon. C'est la solution qui permet de réaliser le meilleur couplage.

La bobine est un ensemble complexe dont on peut représenter l'impédance par le schéma de la figure 11 :

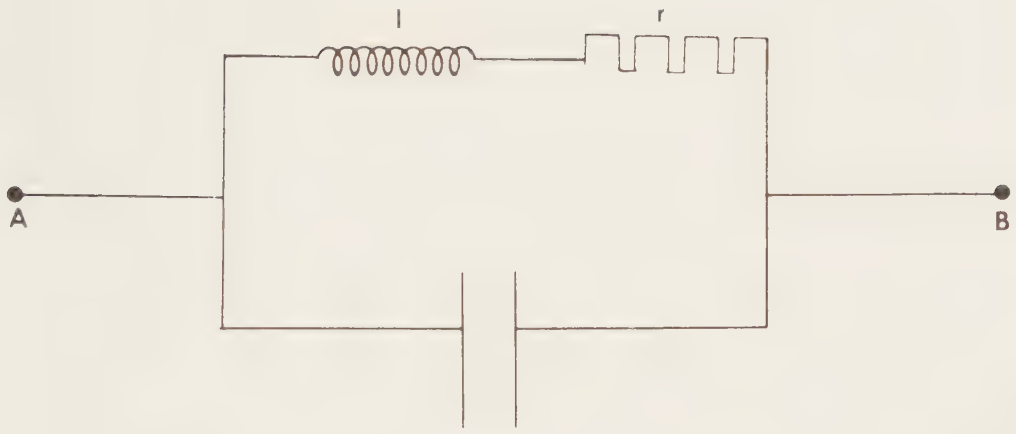


FIG_11

on introduit la capacité répartie γ pour expliquer l'existence d'une fréquence propre de résonance F_o de la bobine.

Il faut préciser que ce schéma n'est qu'une représentation commode, la présence de fer produit des variations notables de r et l.

Nous pouvons mettre l'impédance Z comprise entre A et B sous la forme :

$$Z = R + j\omega L$$

R, L et le facteur de surtension $Q = \frac{L\omega}{R}$ sont les valeurs apparentes ou mesurées qui interviennent dans les circuits d'utilisation. A la résonance propre F_o, la tension aux bornes de la bobine est alors :

$$V = QE \approx Q.\ n.\ F.\ s.\ B_i$$

Il est possible d'exprimer L et Q en fonction des dimensions de la bobine et du nombre de tours de fil n en utilisant les résultats de POLLACK (46). Ce dernier donne pour une bobine à plusieurs couches (figure 12), si $\frac{e}{d} \simeq 1$:

$$L = \frac{16\ v^2}{n^2\ d^3} \cdot \frac{1}{(129 + \frac{696\ v}{\pi\ d^2})}$$

où v désigne le volume de la bobine
et n le nombre total d'enroulements

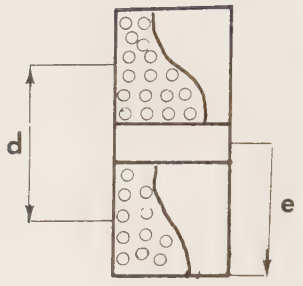


FIG _ 12

$$Q = \frac{L\omega}{R} \quad \frac{v^2\ a^3\ \pi}{\rho\ v\ n^2} \quad \frac{1}{d^2(129 + \frac{696\ v}{\pi\ d^2})}$$

où a désigne le diamètre du fil émaillé.
En pratique, compte tenu du volume disponible pour placer la bobine et après différents essais, nous adoptons un nombre de 4 000 tours de fil émaillé de 5/100 mm. La fréquence de résonance propre se trouve alors comprise entre 10 et 25 kHz.

L'étude de chaque bobine a comporté :

a) la détermination de ses caractéristiques au pont de Maxwell

Exemple : pour une bobine de 4 000 tours, précédemment décrite, nous avons obtenu :

$F_o \doteq 18,5$ kHz , $L = 0,156$ H $R = 1530\ \Omega$

b) le relevé des courbes de résonnance de la bobine placée dans différentes conditions (figure 13), étant donné que la bobine constitue un véritable circuit accordé.

Les résultats montrent l'importance des facteurs extérieurs sur la réponse de la bobine de détection et l'existence d'un couplage entre celle-ci et l'électro-aimant. Ce couplage n'est, cependant, pas modifié en présence du champ magnétique.

De cette étude, il ressort qu'il est nécessaire de se placer à la fréquence de 3 kHz si nous ne voulons pas être gênés par les facteurs extérieurs. Mais si nous voulons récupérer le maximum de signal, nous devons nous placer à la résonance propre à condition de bien connaître le facteur de surtension de la bobine à cette fréquence. Une étude préliminaire avec les métaux permet de contrôler ce dispositif.

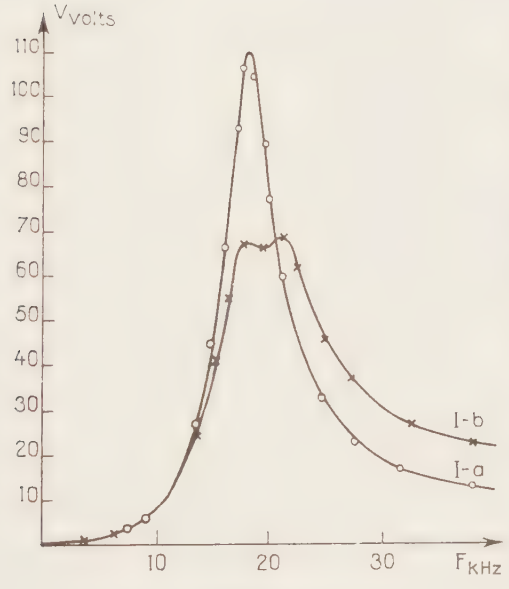


Fig. 13. I.

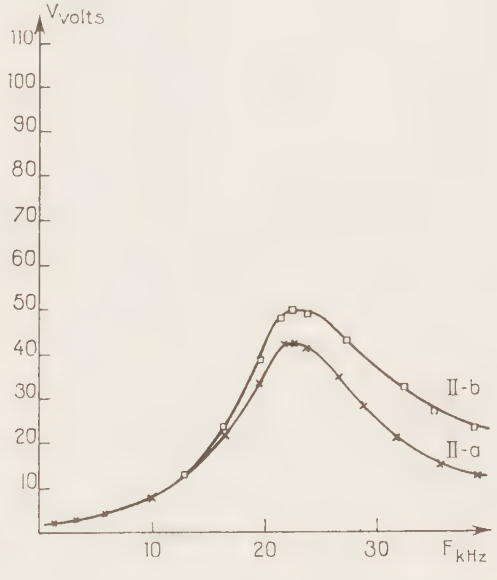


Fig. 13. II.

Bobine prise isolément.

I.*a* en dehors des pièces polaires;
I.*b* entre les pièces polaires.

Bobine en présence d'un échantillon de cuivre de 0,1 mm d'épaisseur.

II.*a* en dehors des pièces polaires;
II.*b* entre les pièces polaires.

A - V - CELLULES DE MESURE

V - I - Cellules préliminaires

La réussite des mesures de l'effet Hall dans les liquides dépend beaucoup de la construction de la cellule, aussi de nombreuses tentatives précédèrent le choix du modèle retenu comme apparaissant le meilleur.

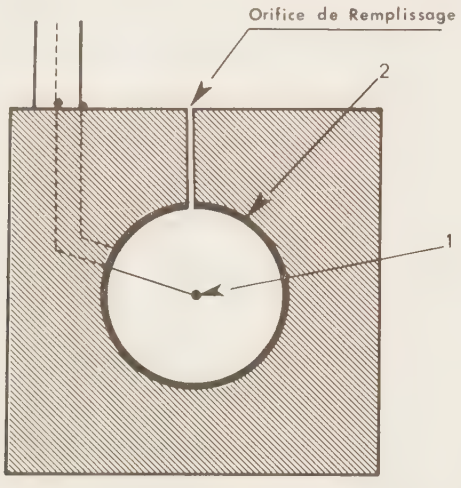


FIG_14

Les premières cellules (figure 14) sont fabriquées par collage de plaques d'araldite de façon à obtenir un volume cylindrique (diamètre 25 mm, hauteur 2 mm). Les électrodes 1 et 2, en platine poli, de diamètres respectifs 2 et 25 mm sont centrées l'une par rapport à l'autre et reliées à une prise coaxiale. Contre la paroi d'épaisseur 2 mm nous plaçons la bobine de détection. Ce dispositif est mis dans un bain d'huile thermostaté, contenu dans une cuve épousant la forme des pièces polaires. Après les premiers essais, nous avons abandonné ce modèle à cause de l'impossibilité de réduire les tensions parasites importantes à un niveau suffisamment bas. Ces tensions ont surtout pour origine la non symétrie des arrivées de courant.

Dans un nouveau type de cellules (figure 15) nous avons donc soigné tout particulièrement la symétrie du porte échantillon. Ce dernier est maintenant constitué d'un cylin-

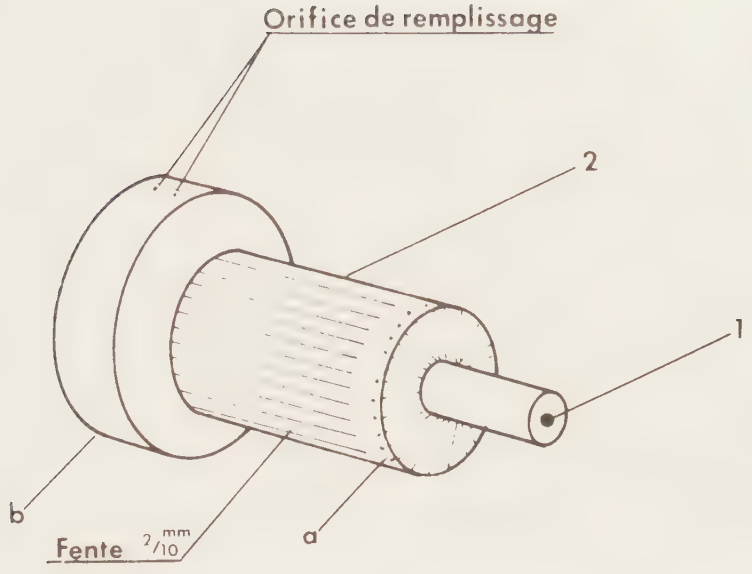


FIG _ 15

Schéma du Porte-échantillon

dre, 2, de cuivre ou d'argent de 20 mm de longueur et de 25 mm de diamètre, sur lequel on pratique une vingtaine de fentes, de 0,2 mm d'épaisseur et régulièrement espacées, pour empêcher l'établissement de courants circulaires susceptibles d'induire une tension au même titre que l'effet à mesurer. Ensuite, le cylindre est complètement rempli d'araldite et les bases surfacées. Dans l'une d'elles, on creuse une cavité de 0,5 mm de profondeur. Un trou central (Ø = 2 mm) permet le passage de l'électrode 1. Enfin 2 est relié à une prise coaxiale par une série de conducteurs en cuivre, Ø = 0,5 mm, répartis de façon uniforme. L'étanchéité de la cellule est obtenue par collage des pièces a et b, b étant un cylindre d'araldite dans lequel est creusé une cavité cylindrique de même diamètre que a. Le remplissage de la cuve se fait par deux orifices percés dans l'électrode annulaire. Les tensions parasites sont désormais moins importantes, si bien que la compensation est plus facile à obtenir. Cependant, des petites bulles d'air et des impuretés nous obligent constamment à retoucher à la compensation. Les impuretés sont dues aux difficultés de nettoyage de la cellule et les petites bulles d'air sont difficiles à éliminer. Ce sont des microbulles qui n'apparaissent pas au moment du remplis-

sage et qui restent coincées dans lesfentes de l'électrode annulaire. Les mesures avec de telles cellules nous obligent à des remplissages longs et fréquents.

Pour remédier à certains des inconvénients précédents nous avons pensé travailler avec les gels électrolytiques avec une cellule entièrement démontable (figure 16) ce qui présente l'avantage de pouvoir contrôler la surface de l'échantillon au moment du remplissage. Malheureusement, l'action de B sur l'échantillon gélifié avait souvent pour résultat de détruire la structure de ce dernier en provoquant l'apparition de crevasses et de déchirures.

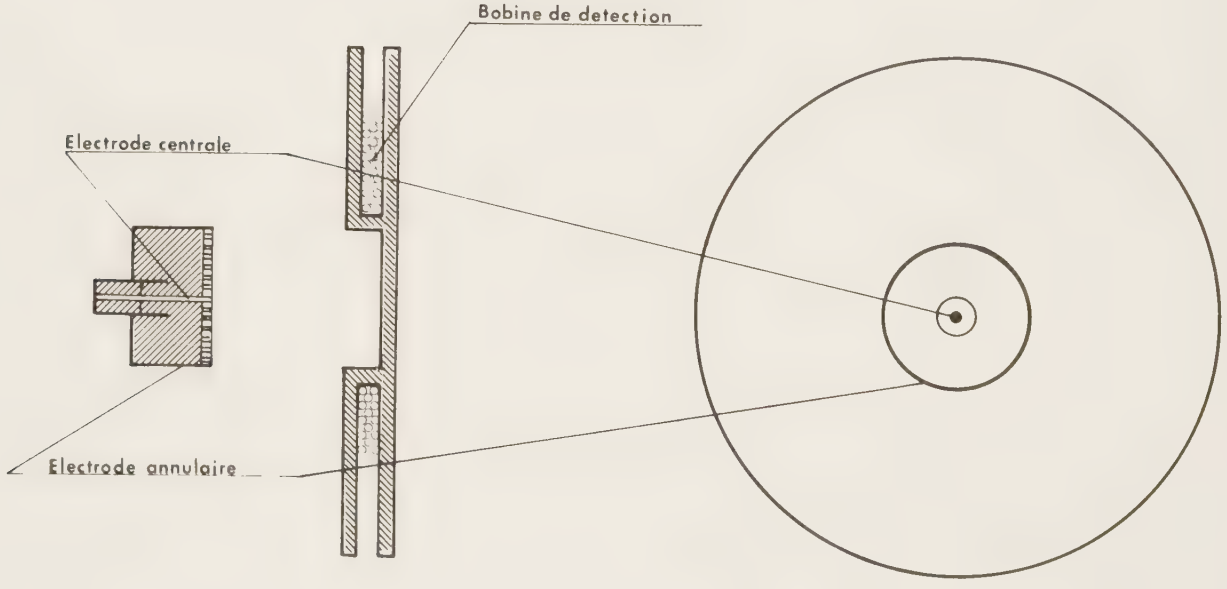


FIG.16 Cellule pour gels electrolytiques

V - II - Cellules définitives

Compte tenu des premiers essais il nous fallait construire une cellule présentant les caractéristiques suivantes :

- entièrement démontable pour faciliter le remplissage, éviter les impuretés et permettre un contrôle permanent de l'échantillon.
- d'épaisseur de cuve aussi faible que possible de façon à réduire les mouvements magnétohydrodynamiques.
- bien thermostatée.
- possibilité de placer la bobine le plus près possible de l'échantillon.

Sur la figure 17 nous présentons un assemblage complet d'une telle cellule. Elle présente deux parties distinctes :

1 - le porte-échantillons (a) déjà décrit précédemment.

2 - le support de cuve (b) en araldite.

Le liquide est maintenu dans la cuve avec une plaque de mica d'épaisseur 20/100 mm retenue par une bague de plexiglass (C). Un emplacement pour la bobine de détection est prévu en (d). Une circulation de liquide thermostatique entoure complètement l'échantillon d'épaisseur 0,5 mm.

En nous basant sur le même principe, nous avons construit un deuxième type de cellule à cause d'un échauffement plus élevé de la solution au niveau de l'électrode centrale par suite d'une densité de courant plus élevée

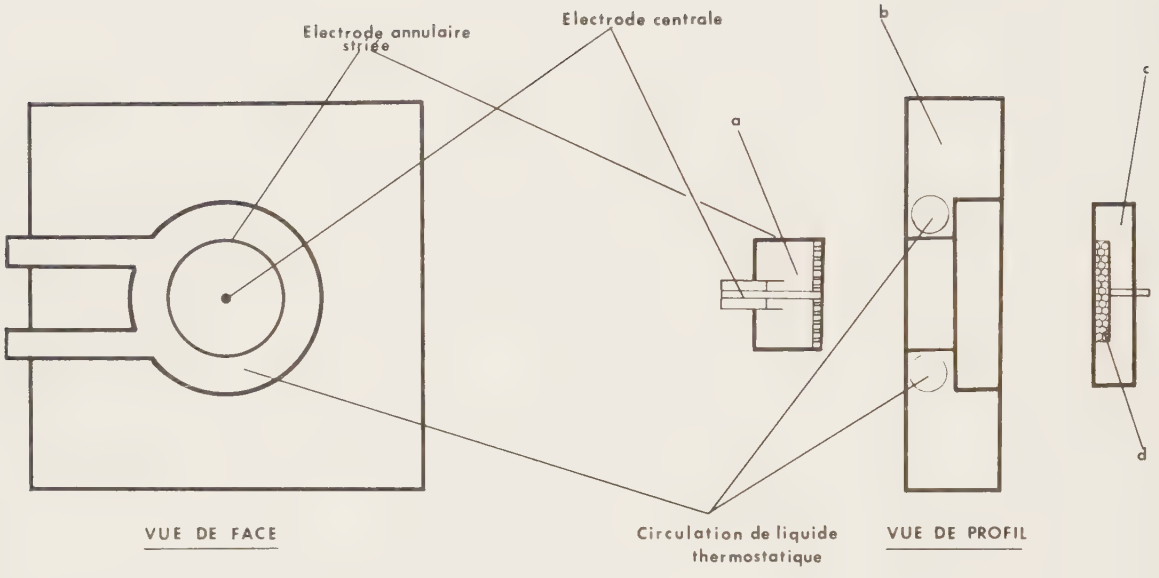


FIG. 17 Schéma de la cellule N°1

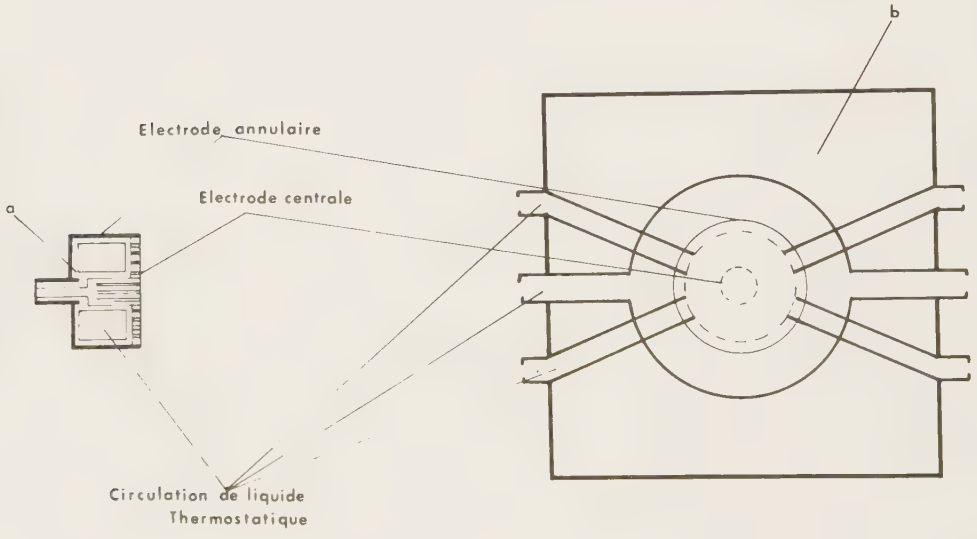


FIG. 18 Schéma de la cellule N°2

à cet endroit (figure 18). Nous apportons pour cela les modifications suivantes. La pièce (a) est également thermostatée et l'électrode centrale constituée par un tube d'argent fendillé de diamètre Ø = 6 mm pour diminuer l'échauffement au centre de la cellule.

Ces deux derniers types de cellules ont donné toute satisfaction et ont été utilisé pour nos expériences.

A - VI - PRODUCTION DU CHAMP MAGNETIQUE

L'électro-aimant construit d'après nos indications (type LMM 85) à entrefer réglable de 0 à 100 mm et bobines refroidies par eau. Les pièces polaires, amovibles, sont cylindriques ; l'une, évidée sur son axe, permet le passage des fils d'alimentation de la cellule. Leur diamètre est de 85 mm. La puissance maximale applicable en permanence au bobinage, est de 500 watts environ. Cette puissance est fournie par une alimentation du type Alis 500 stabilisée en tension et en courant. La stabilité de l'intensité en fonction de la charge est égale à 1.10^{-5} pour une variation de 20% de la charge. L'inversion du champ est obtenue de façon manuelle.

B - TECHNIQUE DE MESURE - MODE OPERATOIRE

B - I - REMPLISSAGE DES CELLULES

Les métaux liquides étudiés (Hg et Ga) sont de très grande pureté et les solutions électrolytiques sont préparées avec de l'eau bidistillée ($\sigma < 2.10^{-6}$. $\Omega.^{-1}cm^{-1}$) et des produits purs pour analyse.

Les gels électrolytiques sont formés de gels d'eau bidistillée additionnés de la solution électrolytique à étudier. Les solutions gélatineuses sont assez résistantes par rapport aux solutions électrolytiques, on pourra négliger leur apport à la conductivité. La mobilité des ions introduits dans le gel est proche de la valeur théorique lorsque la concentration du gel est faible. La gélatine employée est de la gélatine biologique (20 g de gélatine dans 100 cm^3 d'eau absorbent tout le liquide).

Le remplissage des cellules est d'une extrême importance surtout pour les liquides électrolytiques. Un remplissage peu soigné ainsi que la présence de gaz dissous perturbent la géométrie de l'échantillon et modifient sans cesse les lignes de courant. Il faut donc éviter, pour cette raison, de travailler avec des échantillons trop minces ($< 0,3$ mm).

Les premières cellules (figures 14 et 15) sont remplies par un tube capillaire à l'aide d'une seringue hypodermique. Les bulles d'air microscopiques invisibles au début s'agglomèrent très vite surtout après l'application du champ magnétique. Les mesures deviennent alors impossibles. Nous vidons alors la cellule et procédons à un nouveau remplissage. Il n'est pas rare de répéter ce processus au minimum dix fois pour obtenir une seule valeur expérimentale. Avant et après chaque mesure les cellules sont soigneusement nettoyées à l'eau bouillante et mises sous vide (10^{-2}mm de Hg). Le dégazage sous vide des solutions n'empêche pas la formation des microbulles qui adhèrent fortement aux électrodes de commande. Pour pallier ces inconvénients nous avons construit les cellules décrites précédemment (figures 16 , 17 et 18). La surface de l'échantillon devient alors directement accessible, offrant ainsi la possibilité d'éliminer plus facilement les bulles gazeuses. Compte tenu des multiples essais préliminaires nous avons retenu la technique de remplissage suivante. La solution à étudier, préparée dans une boîte à gants est dégazée sous vide partiel et introduite sous atmosphère d'azote dans la cellule. Nous avons préféré l'azote à l'argon à cause de sa solubilité moins élevée. Avant de fermer l'échantillon par la plaque de mica nous vidons et remplissons la cellule une dizaine de fois. Toute pollution possible avec le gaz carbonique n'est pas totalement exclue. Avant chaque mesure il s'est avéré très utile d'agiter mécaniquement la cellule tout en alimentant l'échantillon en courant alternatif à la fréquence de travail. Cette manipulation prémiminaire s'effectue sous atmosphère d'azote pendant 8 heures environ. Le liquide est thermostaté dans la cellule à l'aide d'un bain extérieur où la température est régulée par un thermomètre régulateur relié à une résistance chauffante. La plupart des mesures ont été effectuées à 20° C à $\frac{1°}{10}$ C près.

C'est une température voisine de la température ambiante. Nous verrons dans le prochain chapitre que cette thermostatisation a une grande importance sur la stabilité des mesures. Nous disposons pour l'étude en température, d'un ultra-thermostat du type« U 10 » (O.S.I.) avec possibilité de raccordement à une cuve à froid pour le travail aux basses températures. Cet appareil permet d'atteindre - 60° C au moyen de carboglace.

B - II - POSITIONNEMENT DES CELLULES

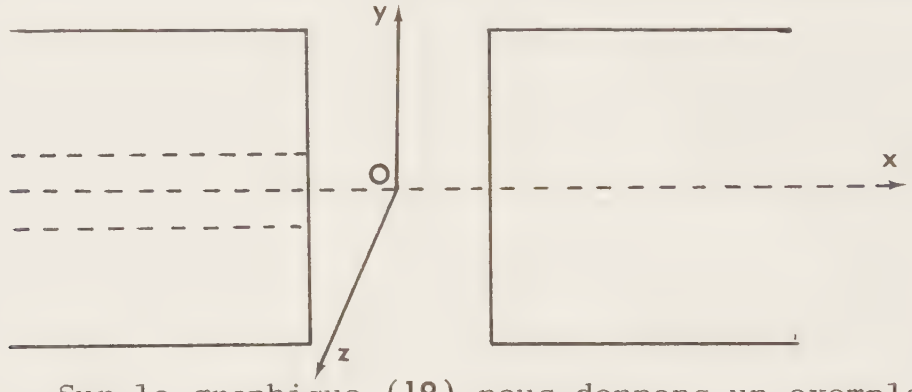
Dans toutes les mesures, l'échantillon doit être exactement placé au centre de l'entrefer. Nous avons pour cela utilisé deux appareils différents. Dans les premières mesures, nous nous sommes servis d'un dispositif à crémaillère solidaire du bâti de l'électro-aimant. Un système porte échantillon à vis micrométrique permet le réglage fin du positionnement de la cellule, dans trois directions perpendiculaires. L'autre dispositif utilisé, est un système à glissière, muni d'une butée, solidaire également du socle de l'électro-aimant. Cette méthode est d'utilisation plus commode et permet d'introduire ou de retirer plus facilement la cellule de l'entrefer.

Nous réalisons ainsi exactement le même positionnement des cellules, ce qui est indispensable pour obtenir des résultats reproductibles. Il faut en outre s'assurer que les pièces polaires ne soient pas en contact avec ces systèmes de centrage afin de ne pas les déplacer, même légèrement, lors du fonctionnement de l'électro-aimant.

B - III - MESURE DE L'INDUCTION MAGNETIQUE

Les mesures de l'induction magnétique ont été faites au moyen d'un gaussmètre à effet Hall, pour un entrefer de

20 mm correspondant aux conditions des expériences et pour des pièces polaires cylindriques (Ø = 85 mm) l'une étant évidée sur son axe. Le dispositif porte-échantillon est mobile dans les trois directions indiquées sur le schéma ci-dessous et permet la mesure de l'induction dans différentes positions.



Sur le graphique (19) nous donnons un exemple des courbes indiquant la variation de l'induction. Des courbes analogues sont obtenues dans la direction Oy. L'homogénéité est de $\pm$ 0,005 Wb/m^2 dans tout le volume occupé par l'échantillon (~ 250 mm^3).

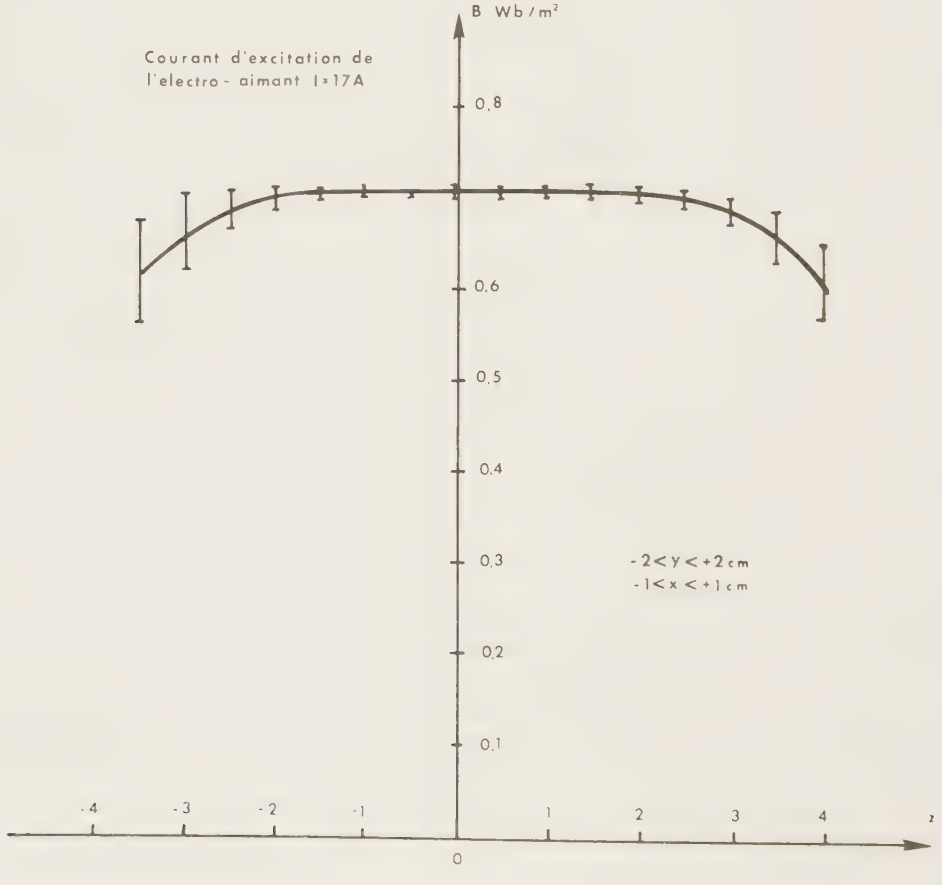


FIG.19 Variations B=f z

B - IV - MESURE DE LA MOBILITE DE HALL DES ECHANTILLONS ETALONS

L'interprétation des résultats expérimentaux, exposés dans le troisième chapitre, nécessite la connaissance de la mobilité de Hall μ_H de certains échantillons métalliques. Pour cela, nous avons mesuré le coefficient de Hall R_H par la méthode classique ainsi que la résistivité de ces échantillons.

IV - a - Mesure de R_H

La méthode expérimentale utilise la technique habituelle des mesures d'effet Hall en courant continu. La figure 20 illustre d'une façon schématique l'appareillage utilisé.

L'épaisseur des échantillons varie entre 0,025 et 0,1 mm et le rapport de la longueur L à la largeur l est $\frac{L}{l} = 4$. La valeur du courant primaire est de 5 A dans une induction magnétique de 0,9 Wb/m^2. La tension de Hall à détecter est très faible, ce qui nécessite des mesures très soignées.

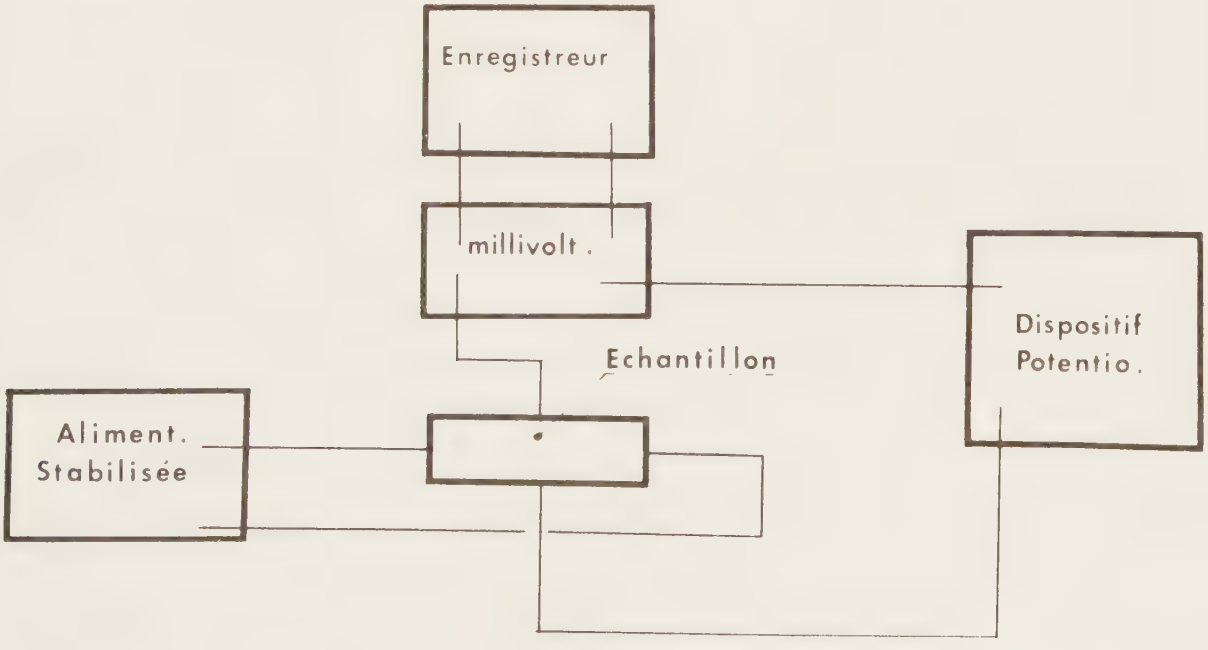


FIG. 20 Appareillage classique des mesures de l'effet Hall en courant continu.

IV - b - Mesure de la résistivité des échantillons par la méthode de Van der Pauw (47)

Cette méthode s'est révélée extrêmement pratique pour la détermination de la résistivité des échantillons métalliques.

En 1958, Van der Pauw publie un théorème sur la mesure de la résistivité d'un échantillon métallique ou semi-conducteur présentant une forme arbitraire. Cette détermination de la résistivité peut être simplement réalisée par deux mesures de résistance. Ces dernières sont réalisées à l'aide de quatre petites sondes A, B, C, D, placées à la périphérie de l'échantillon. L'échantillon à étudier a une épaisseur uniforme, ne comporte pas de trous isolés et a la forme d'un trèfle à quatre feuilles (figure 21).

La résistance $R_{AB,\ CD}$ est définie par :

$$R_{AB,\ CD} = \frac{V_{CD}}{i_{AB}}$$

V_{CD} est la tension mesurée entre C et D, i_{AB} est le courant circulant entre A et B.

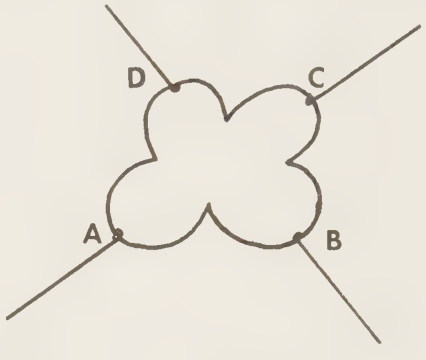


FIG. 21

Van der Pauw montre qu'il existe entre $R_{AB,\ CD}$ et $R_{BC,\ DA}$ la relation suivante :

$$\exp\left(\frac{-\pi d R_{AB,\ CD}}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{-\pi d R_{BC,\ DA}}{\rho}\right) = 1$$

où ρ est la résistivité du conducteur et d l'épaisseur de l'échantillon.

Pour faciliter le calcul de ρ nous l'écrivons sous

la forme :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{AB,\ CD} + R_{BC,\ DA})}{2} \cdot f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,\ DA}}\right)$$

f est fonction seulement du rapport $\frac{R_{AB,\ CD}}{R_{BC,DA}}$ et satisfait à la relation :

$$\frac{R_{AB,\ CD} - R_{BC,\ DA}}{R_{AB,\ CD} + R_{BC,\ DA}} = f \text{ arg. ch } \frac{(e^{\frac{\ln 2}{f}})}{2}$$

Etant donnée la géométrie de nos échantillons $\frac{R_{AB,\ CD}}{R_{BC,\ DA}} = 1$, et f = 1

B - V - <u>DETECTION DU SIGNAL.</u>

Pour détecter le signal dû au phénomène étudié, nous procédons de la façon suivante. Le courant étant établi dans la cellule de mesure, nous réglons la phase du détecteur de façon à obtenir le maximum de signal à la sortie. Cette tension parasite est compensée, jusqu'à un zéro ($< 1 \mu V$), par l'addition d'une tension en opposition de phase et de même amplitude. Lorsque ce zéro est stable, nous l'enregistrons puis nous appliquons l'induction magnétique B. Le signal obtenu est enregistré sans toucher à la phase du détecteur. Nous vérifions à nouveau le zéro. Si ce dernier n'a pas changé, nous inversons B et le même processus est recommencé 3 fois. En cas d'instabilité répétée du zéro après

établissement de B, nous vidons la cellule et nous procédons à un nouveau remplissage. Ces perturbations sont dues, rappelons-le, malgré les précautions indiquées en B - I, à la présence de gaz dissous dans l'échantillon, qui après un certain temps se rassemblent sous forme de bulles à l'intérieur du liquide.

Avant et après chaque mesure, nous vérifions si le facteur d'amplification de l'appareillage n'a pas changé, en envoyant un signal connu à l'entrée du dispositif.

La mesure de la mobilité de Hall μ_H doit permettre de déterminer sa valeur absolue et son signe. Ce dernier est obtenu par comparaison de la phase du signal dû au phénomène étudié, à celle du signal obtenu avec un échantillon témoin de cuivre.

C H A P I T R E III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - MESURES EFFECTUEES AVEC DIVERS ECHANTILLONS METALLIQUES SOLIDES

Afin d'interpréter les mesures obtenues avec les métaux liquides et les électrolytes, il est nécessaire de tester notre dispositif expérimental. Pour cela, nous avons mesuré les mobilités de Hall μ_H d'un certain nombre d'échantillons métalliques dans le domaine des basses fréquences.

La détermination de μ_H se fait à partir de la mesure de la tension induite par l'effet Hall dans la bobine de détection. On trouve, pour cette tension induite dans le cas des basses fréquences (voir chapitre I) :

$$V = K.\ n.\ F.\ I.\ \mu_H.\ B$$

Le coefficient K est difficile à calculer avec précision car il dépend d'un grand nombre de paramètres.

Les valeurs de μ_H obtenues à partir du calcul théorique du coefficient K sont à 20% près (25). Pour une détermination plus précise de la mobilité de Hall, nous avons opéré de la façon suivante :

a) Tout d'abord, le coefficient K est évalué à partir des mesures sur un échantillon étalon, d'épaisseur bien définie, dont la mobilité de Hall est connue.

b) Ensuite, pour chaque échantillon, de même épaisseur et placé dans des conditions rigoureusement identiques à celles

de a), nous traçons les courbes V = f(I) pour une certaine fréquence, et V = f(F) à une intensité bien déterminée.

c) Enfin, la mobilité de Hall de l'échantillon x sera déterminée de deux façons :

1. à partir des courbes V = f(I). Si α_o et α_x désignent respectivement les pentes des courbes V = f(I) pour l'échantillon étalon et l'échantillon x, la mobilité de Hall μ_{Hx} sera :

$$\mu_{Hx} = \mu_{Ho} \cdot \frac{\alpha_x}{\alpha_o}$$

2. à partir des courbes V = f(F). Si V_x et V_o désignent respectivement les tensions obtenues avec l'échantillon x et l'échantillon étalon à la fréquence F :

$$\mu_{Hx} = \mu_{Ho} \cdot \frac{V_x}{V_o}$$

L'échantillon étalon est un disque de cuivre, de 0,1 mm d'épaisseur, de pureté 99,999 %, provenant de chez Johnson, Matthey, et Co., London; les quantités d'impuretés présentes dans l'échantillon ont été évaluées par spectroscopie. Le coefficient R_H de cet échantillon déterminé par la méthode expérimentale classique est :

$$R_H = 5,0 \cdot 10^{-11} \pm 0,1 \ m^3.A^{-1}.s^{-1}$$

à la température T = 293° K. La résistivité du cuivre à la même température est :

$$\rho = 1,673.10^{-8} \ \text{ohm-m}$$

d'où pour l'échantillon étalon :

$$\mu_H = 29,9.10^{-4} \ m^2.V^{-1}.s^{-1}$$

Les échantillons métalliques en forme de disque sont contenus dans une pièce cylindrique creuse en araldite. Par serrage, nous amenons les porte-échantillons en contact avec les échantillons (fig.22). Nous avons utilisé, en général, deux bobines de détection pour les mesures :

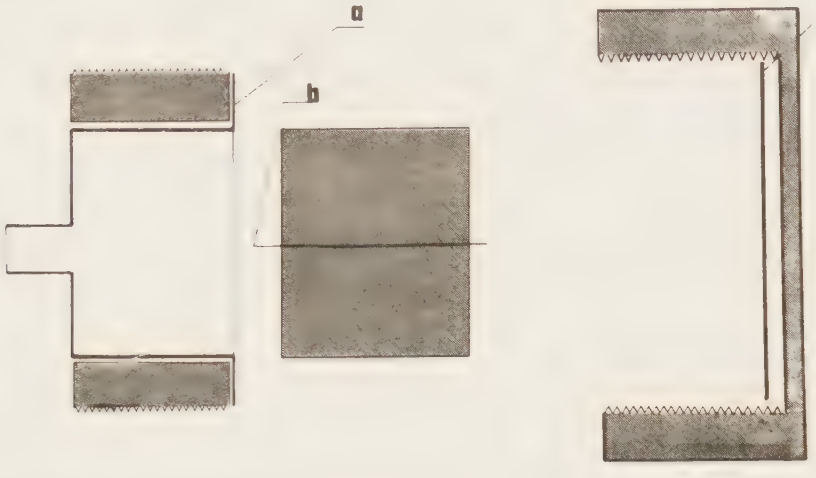


FIG 22- Assemblage du porte-échantillon
a et b - amenées de courant
c - échantillon solide

- Une de 4 000 tours de fil fin de diamètre $\emptyset$ = 5/100 mm et de fréquence de résonance F_o, $10 < F_o < 20$kHz

- Une autre de 500 tours de même fil que la première et de fréquence de résonance supérieure à 150 kHz.

Cette façon d'opérer permet de contrôler que les mesures sont encore valables dans le domaine de résonance propre des bobines.

Nous nous sommes assurés dans tous les cas de la reproductibilité des résultats en reprenant au minimum trois fois toutes les mesures.

A - I - RESULTATS OBTENUS AVEC LA BOBINE DE DETECTION DE 4 000 TOURS

Nous avons reporté sur un même graphique les courbes $V = f(I)$ obtenues à 3 kHz (fig. 23) et les courbes $V = f(F)$ (fig. 24) pour $I = 0,05$ A, pour des échantillons métalliques de même épaisseur et des échantillons de cuivre d'épaisseurs différentes (0,1 ; 0,05 et 0,025 mm). Tous les points expérimentaux ont été obtenus pour un champ d'induction bien déterminé $B = 0,71$ Wb/m^2.

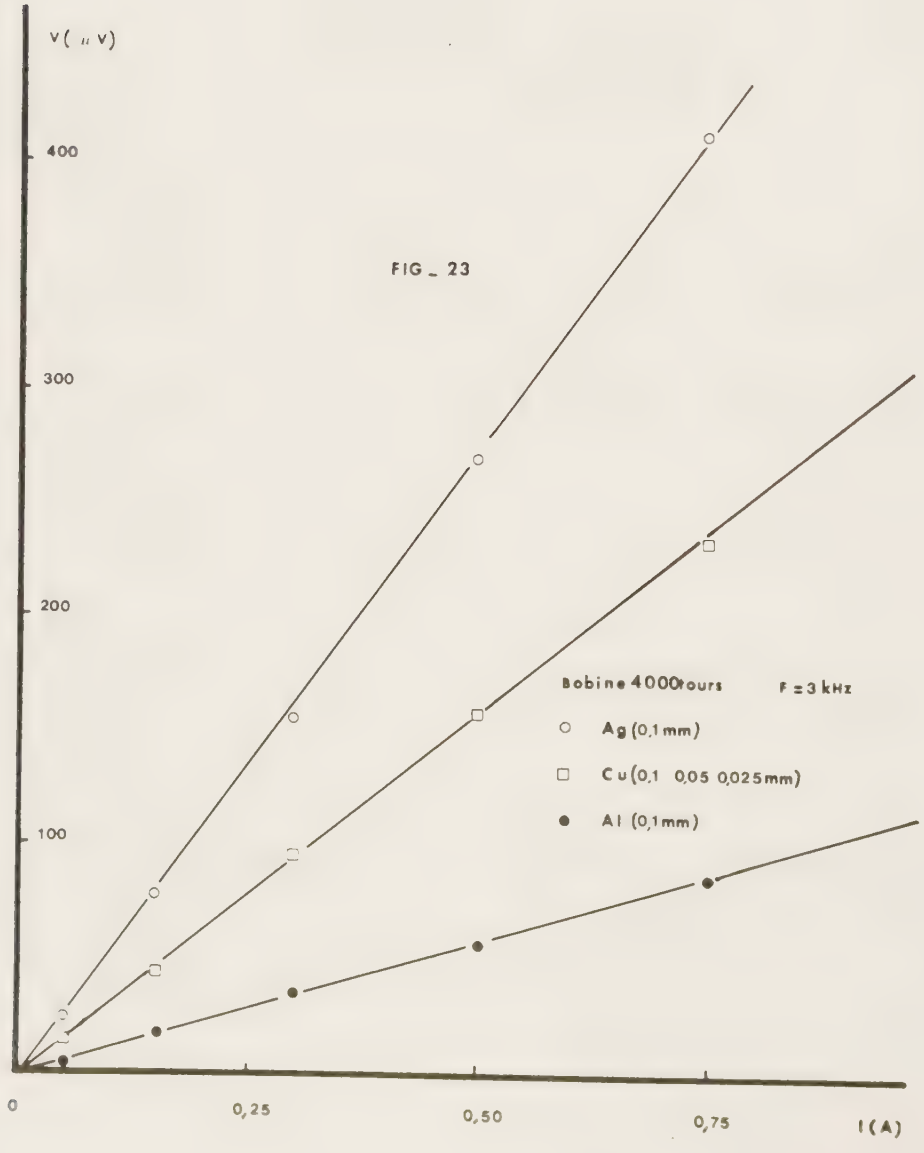


FIG _ 23

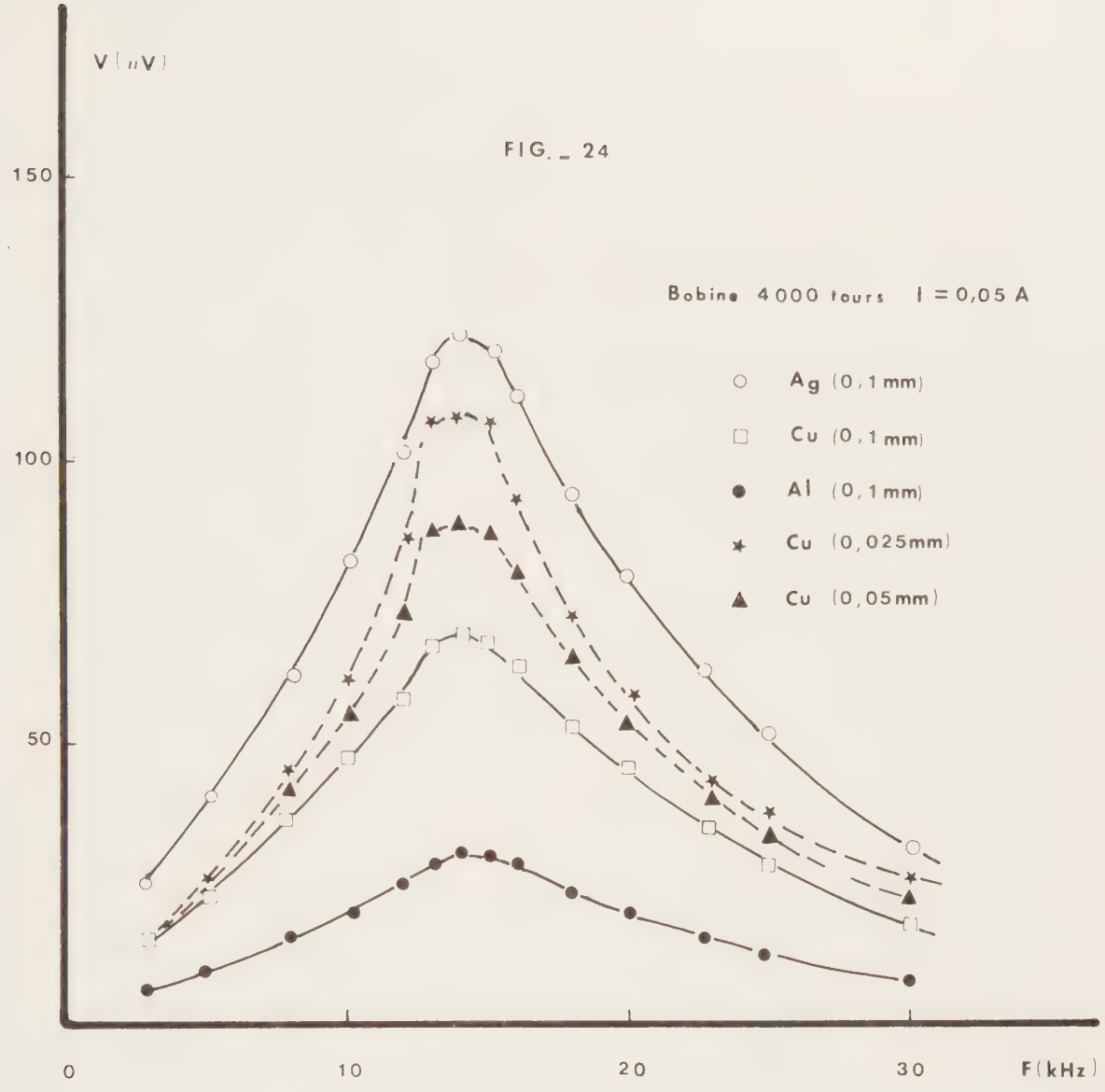


FIG. _ 24

Dans le tableau A nous avons rassemblé les mobilités de Hall μ_H' et $\mu_H'^*$ de l'argent et l'aluminium obtenues avec la bobine de 4 000 tours. μ_H' et $\mu_H'^*$ sont égales respectivement à μ_H et μ_H^*. 10^4 m^2 V^{-1} s^{-1} ; μ_H^* tient compte d'un facteur correctif apporté par la bobine. Cette dernière a en effet une sensibilité différente en présence des divers échantillons à cause des modifications de résistance, d'inductance et de capacité réparties dans son circuit. A chaque fréquence F le signal recueilli est alors :

$$V = Q_F \ (K \ nFI \ \mu_H \ B)$$

F(kHz)	μ'_H (Ag)	μ'^*_H (Ag)	μ'_H (Al)	μ'^*_H (Al)
3	51,7	"	12,0	12,0
5	52,0	"	11,7	11,7
8	51,6	"	12,4	11,9
10	51,6	"	12,8	12,4
12	52,3	"	12,6	12,0
13	51,9	"	12,8	12,3
14	52,9	"	13,0	12,2
15	52,8	"	13,2	12,5
16	52,8	"	13,3	12,9
18	53,7	"	13,3	13,3
20	52,6	"	13,3	13,3
25	52,7	"	12,9	12,9
30	54,4	"	14	14

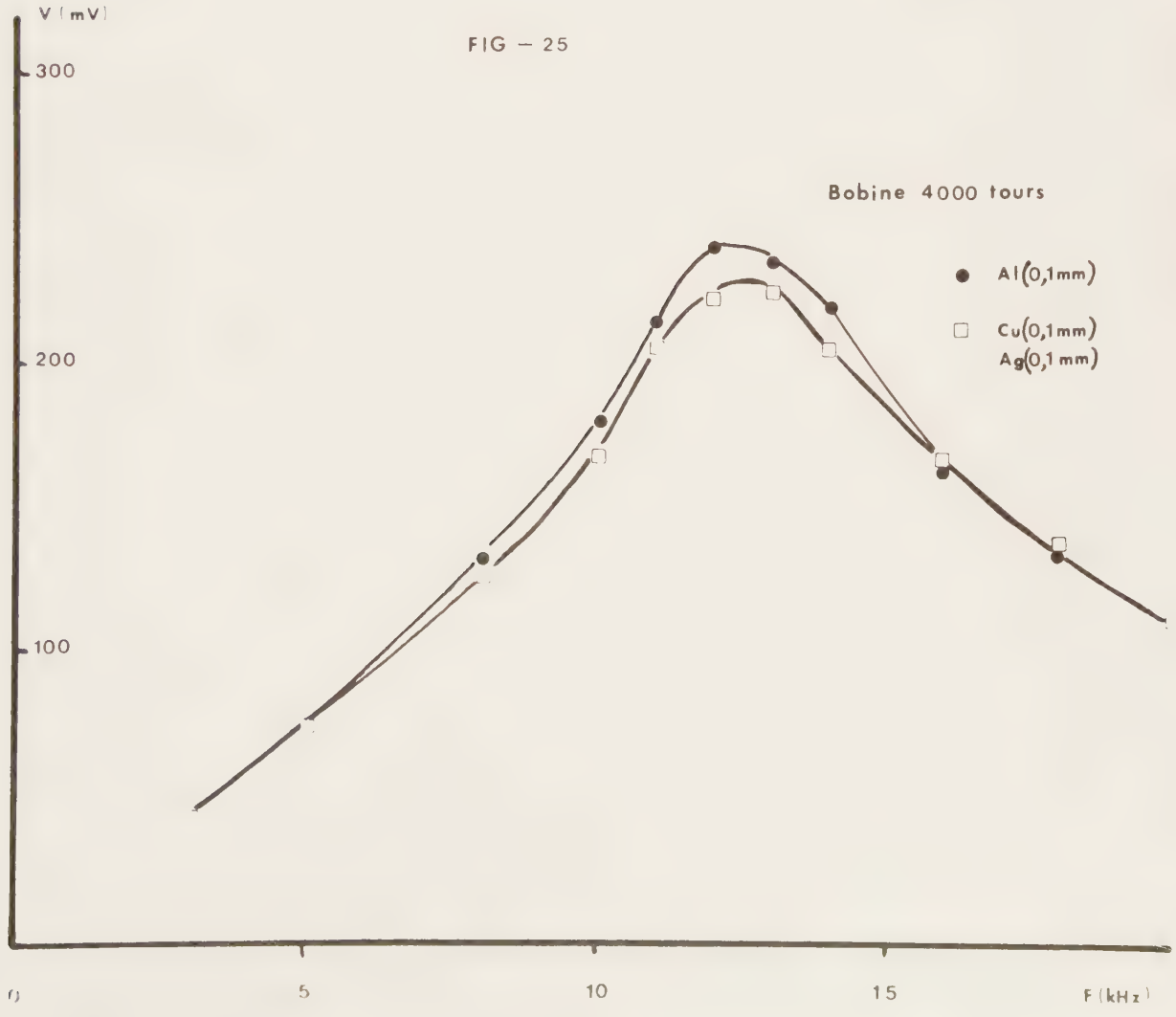
TABLEAU A - Mobilités de Hall obtenues aux différentes fréquences avec la bobine de détection de 4 000 tours.

Le facteur Q_F dépend de la sensibilité de la bobine. Le rapport des signaux obtenus pour l'échantillon étalon et l'échantillon à étudier x donne :

$$\mu^{*}_{Hx} = \mu_{Ho} \cdot \left(\frac{Q_{Fo}}{Q_{Fx}}\right) \cdot \frac{Vx}{Vo} = A \cdot \mu_{Ho} \cdot \left(\frac{Vx}{Vo}\right)$$

Le facteur correctif A s'obtient à partir du graphique 25 représentant la courbe de résonance de la bobine en présence des échantillons. Pour Ag elle est identique à celle de Cu, donc A = 1, en revanche pour Al elle est différente, un facteur correctif est nécessaire.

FIG – 25



A - II - RESULTATS OBTENUS AVEC LA BOBINE DE DETECTION DE 500 TOURS

Nous avons repris avec cette bobine les mesures précédentes. Sur les figures 26 et 27 nous avons représenté les courbes V = f(I) aux fréquences 3 et 20 kHz, ainsi que les courbes V = f(F) (fig.28) pour I = 0,75 A, pour les mêmes échantillons que précédemment. Pour chacun des points expérimentaux l'induction est B = 0,71 Wb/m^2.
Nous avons vérifié la linéarité de la tension avec B pour tous les échantillons étudiés.

Nous avons rassemblé dans le tableau B, comme précédemment, les mobilités obtenues pour la bobine de 500 tours. Le facteur correctif s'obtient maintenant à partir du graphique 29. Nous avons dilaté les échelles pour ne représenter que la partie correspondant au domaine des mesures.

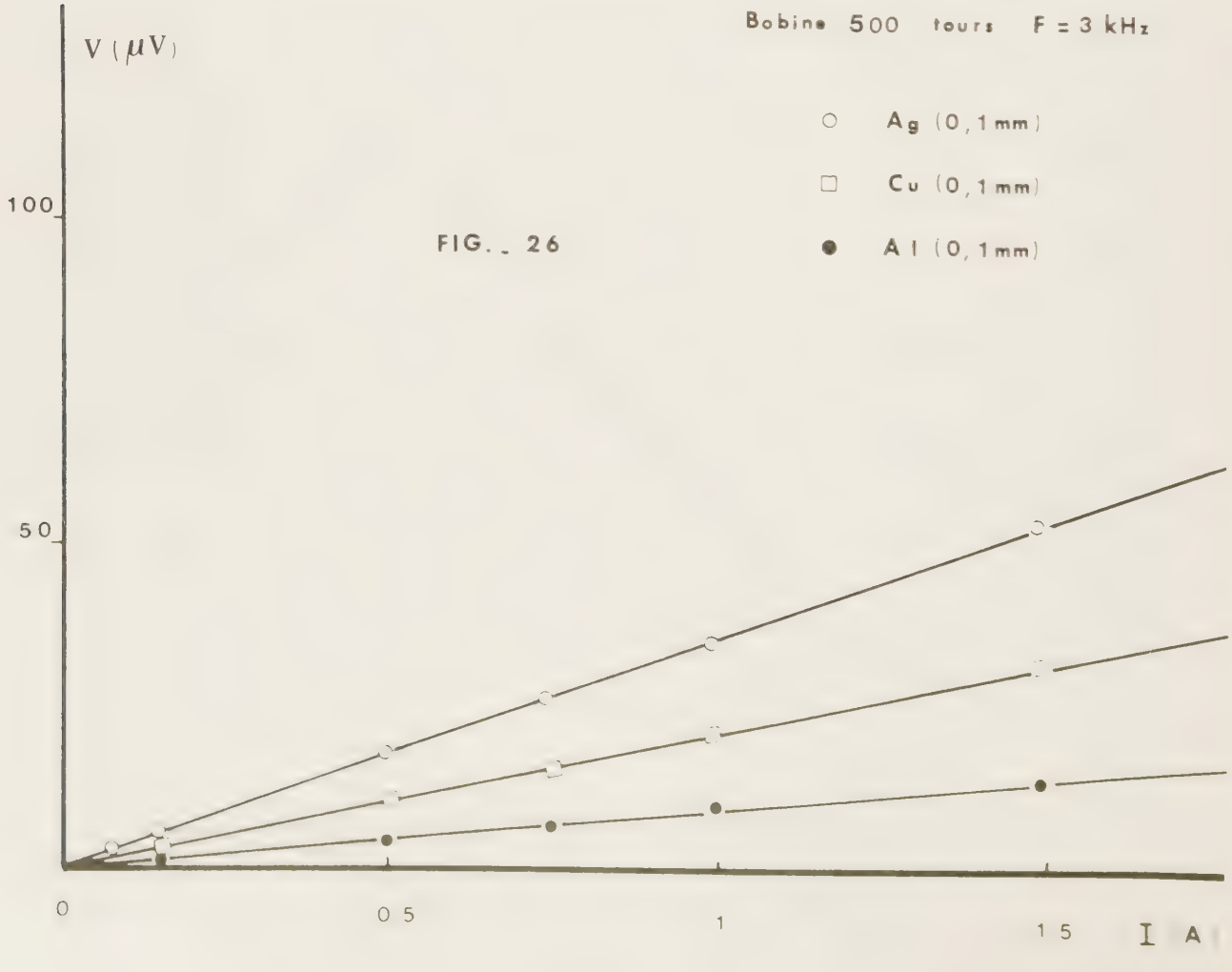
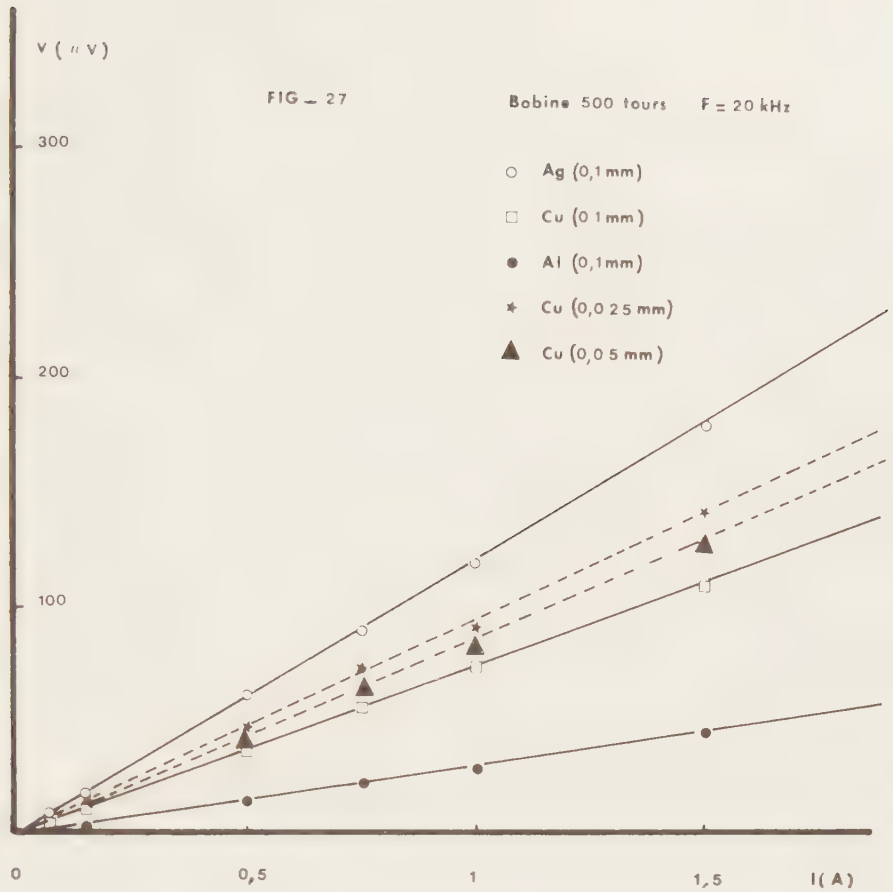
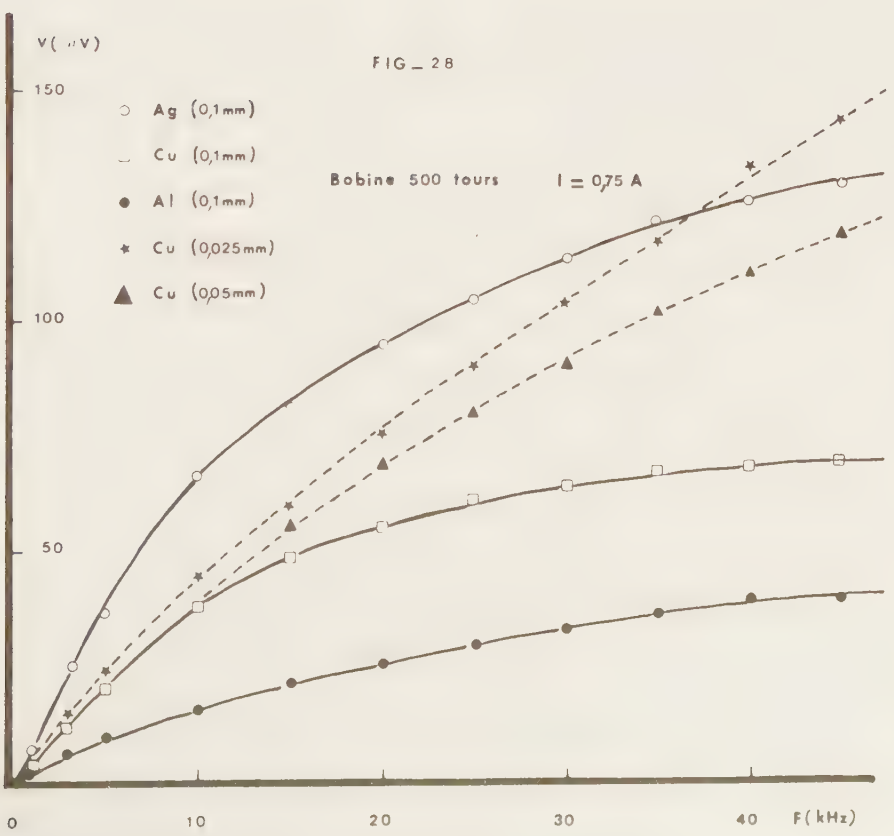
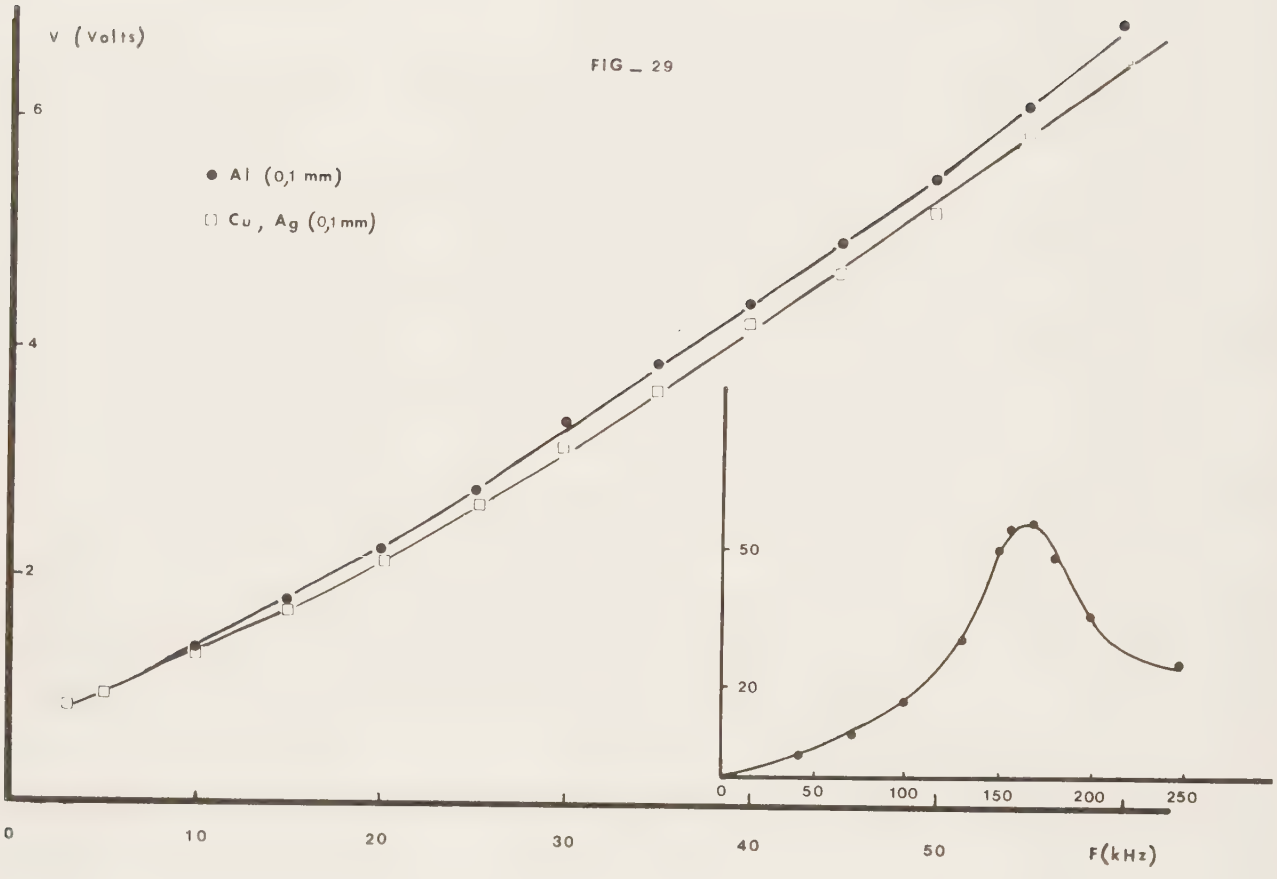


FIG. 26


V (μ V)
FIG – 27
Bobine 500 tours F = 20 kHz
300
200
100
Ag (0,1 mm)
Cu (0 1 mm)
Al (0,1mm)
Cu (0,0 2 5 mm)
Cu (0,0 5 mm)
0
0,5
1
1,5
I(A)


V(μV)
FIG – 28
150
100
50
Ag (0,1mm)
Cu (0,1mm)
Al (0,1mm)
Cu (0,025mm)
Cu (0,05mm)
Bobine 500 tours I = 0,75 A
0
10
20
30
40
F(kHz)



F (kHz)	μ_H' (Ag)	$\mu_H'^*$ (Ag)	μ_H' (Al)	$\mu_H'^*$ (Al)
3	51,3		12,3	12,3
5	52,9	"	12,9	12,9
10	51,0	"	11,8	11,3
15	51,2	"	12,8	12,5
20	52,2	"	13,9	13,2
25	52,8	"	14,8	13,7
30	52,0	"	14,3	13,2
40	55,5	"	17,2	16,7
50	56,0	"	18,0	17,3
[illegible]	[illegible]		18,5	18,0

TABLEAU B - Mobilités de Hall obtenues aux différentes fréquences avec la bobine de détection de 500 tours.

B - MESURES EFFECTUEES AVEC LE MERCURE ET LE GALLIUM

Nous avons étudié le mercure et le gallium qui présentent l'avantage d'être liquides, le premier à la température ambiante et le deuxième à une température voisine de la température ambiante. Notre dispositif expérimental décrit précédemment, permet aussi de les étudier à l'état solide, les échantillons étant solidifiés dans la cellule de mesure.

Les échantillons étudiés sont purs. Le mercure provient d'une triple distillation et le gallium* de la dispersion du métal dans un agent émulsiant (73). Le remplissage de la cellule s'effectue sous atmosphère d'azote et sous vide partiel. Nous nous sommes assurés de la reproductibilité des résultats en effectuant plusieurs mesures sur chaque échantillon. Le signal varie linéairement avec l'intensité du courant I dans l'échantillon ainsi qu'avec l'intensité du champ magnétique d'induction B. L'inversion de B déphase le signal de 180°. La présence de bulles dans l'échantillon et les mouvements hydrodynamiques, importants pour les fortes densités de courant particulièrement aux basses fréquences ($I > 0,5$ A et $F < 3$ kHz), se traduisent par une dissymétrie lors de l'inversion de B. Lorsque la dissymétrie dépasse 20 %, nous procédons à un nouveau remplissage de la cellule.

Pour montrer la sensibilité du système de détection, nous avons enregistré sur la figure **30** les signaux obtenus avec Hg et Ga avec une bobine de détection de 500 tours à la fréquence $F = 3$ kHz et pour une intensité du courant

---

* Il a été fourni par Mrs DEFRAIN et BOSIO du Laboratoire de Physique des Liquides du CNRS de Paris dirigé par M. EPELBOIN, Directeur Scientifique, que nous tenons à remercier.

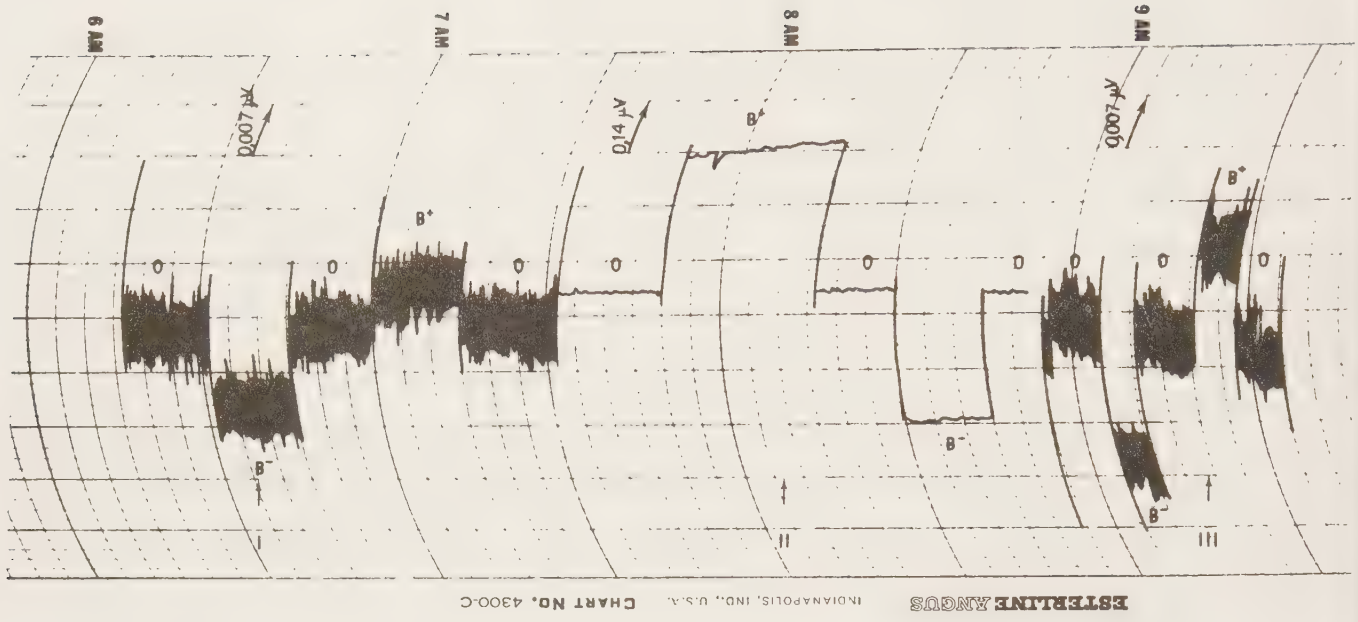


Figure 30 - Signaux obtenus avec le mercure et le gallium - Bobine 500 tours.
I Hg liquide I = 15 mA F = 3 kHz
II Ga solide / /
III Ga liquide / /

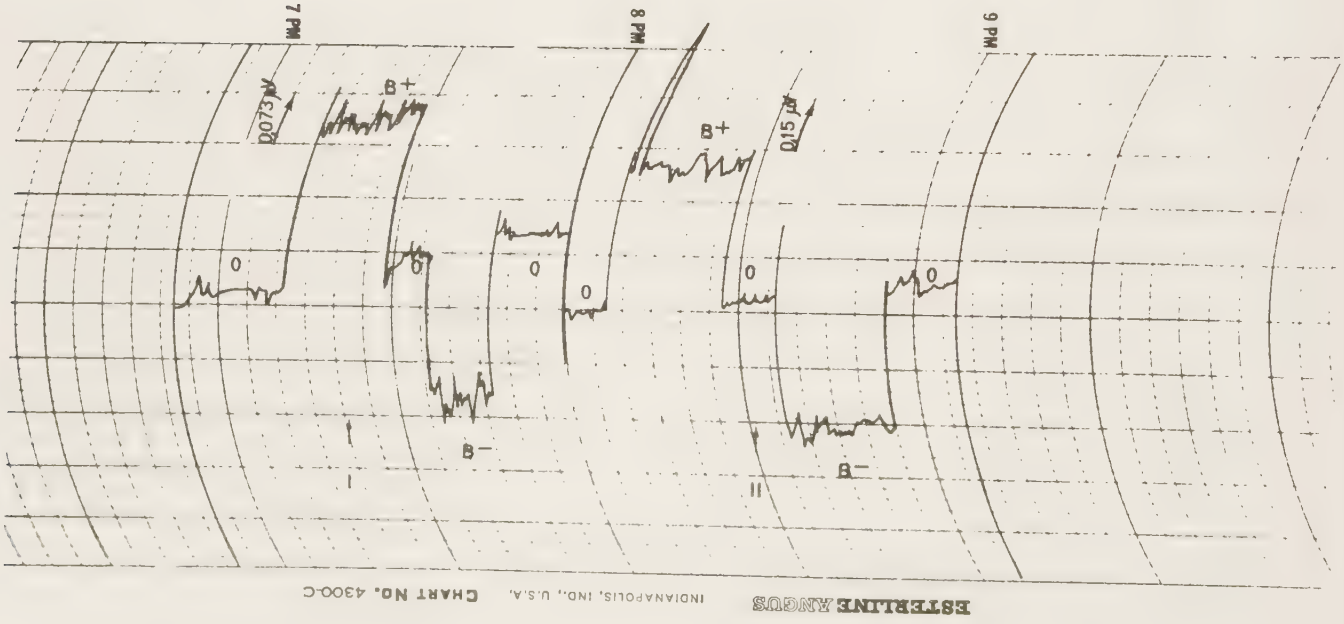


Figure 31 - Signaux obtenus avec le gallium liquide (T = 313° K) avec la bobine de 4 000 tours.
I - I = 10 mA F = 3 kHz
II - I = 20 mA F = 3 kHz

I = 0,015 A. La sensibilité est telle qu'un signal de 5.10^{-9}V peut être détecté. Le signe de la mobilité est obtenu en comparant la phase du signal obtenu pour l'échantillon à étudier, avec la phase du signal détecté pour l'échantillon étalon de cuivre placé dans les mêmes conditions.

Les signaux reproduits sur la figure 31 avec la bobine de 4 000 tours montrent la stabilité des enregistrements obtenus.

B - I - RESULTATS OBTENUS AVEC LA BOBINE DE DETECTION DE 4 000 TOURS

Sur les graphiques suivants, nous avons représenté les variations V = f(I) (fig. 32) à la fréquence F = 3 kHz ainsi que V = f(F) (fig. 33 , 34) , pour I = 0,75 A, du Hg et du Ga dans les états solide et liquide. Tous les points expérimentaux ont été obtenus pour une valeur déterminée du champ d'induction B = 0,71 $Wb/_{m}2$. La linéarité de la tension avec B est respectée.

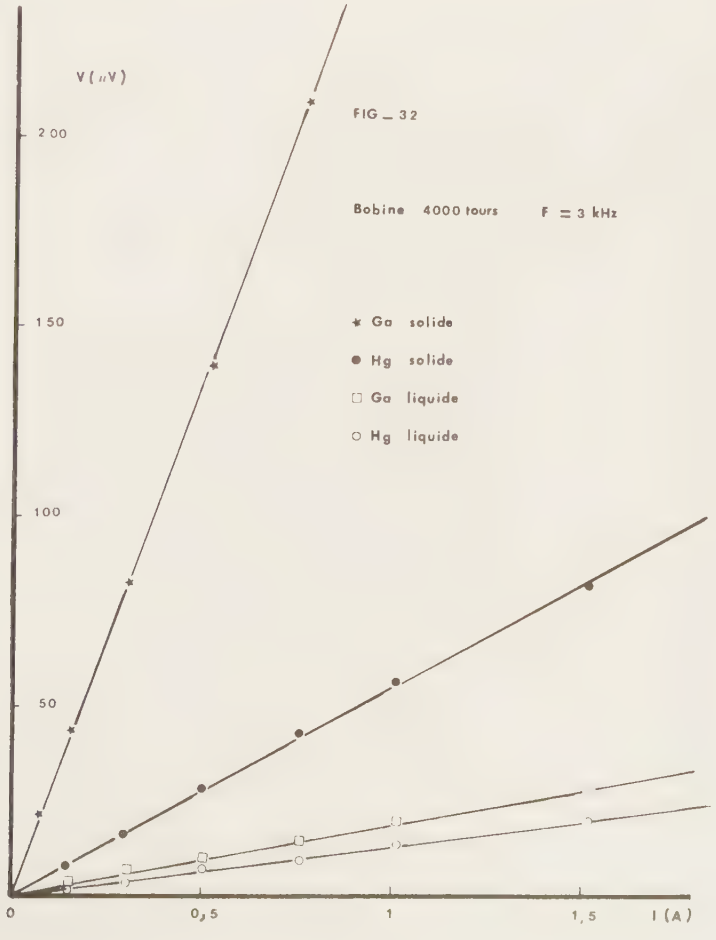


FIG _33

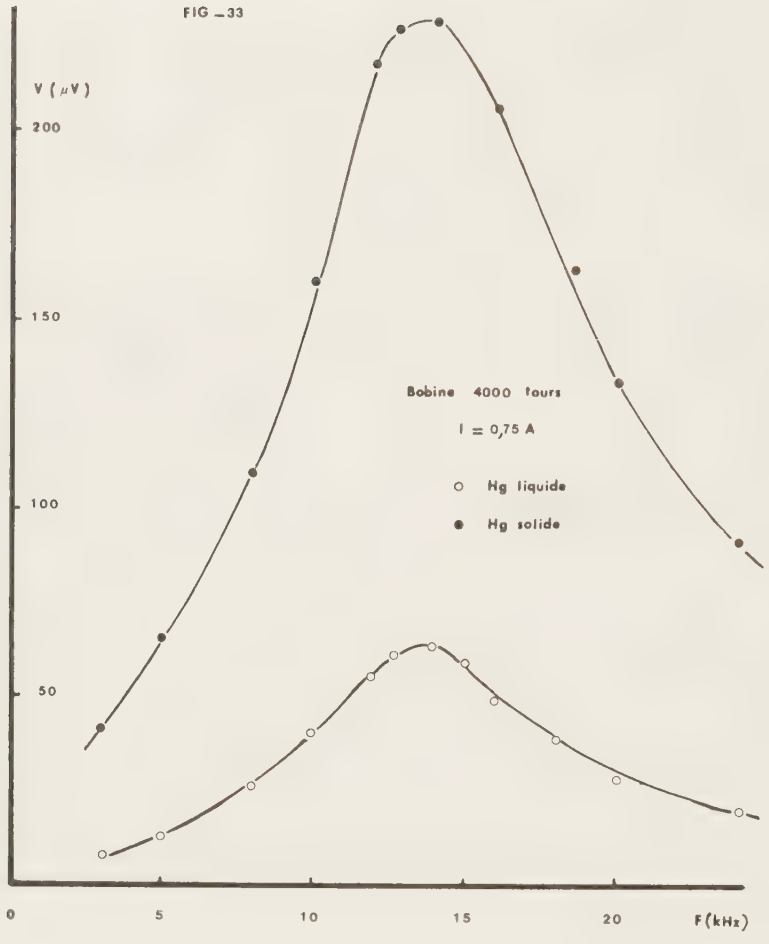
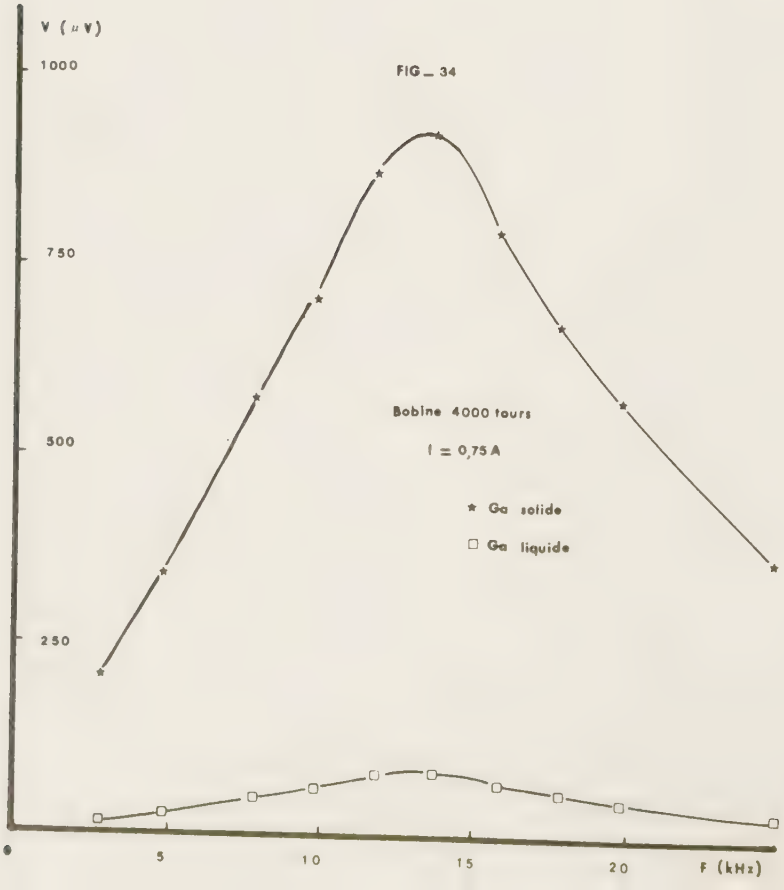

V (μV)
200
150
100
50
0
5
10
15
20
F(kHz)
Bobine 4000 tours
I = 0,75 A
Hg liquide
Hg solide

FIG _ 34


V (μV)
1000
750
500
250
5
10
15
20
F (kHz)
Bobine 4000 tours
I = 0,75 A
Ga solide
Ga liquide

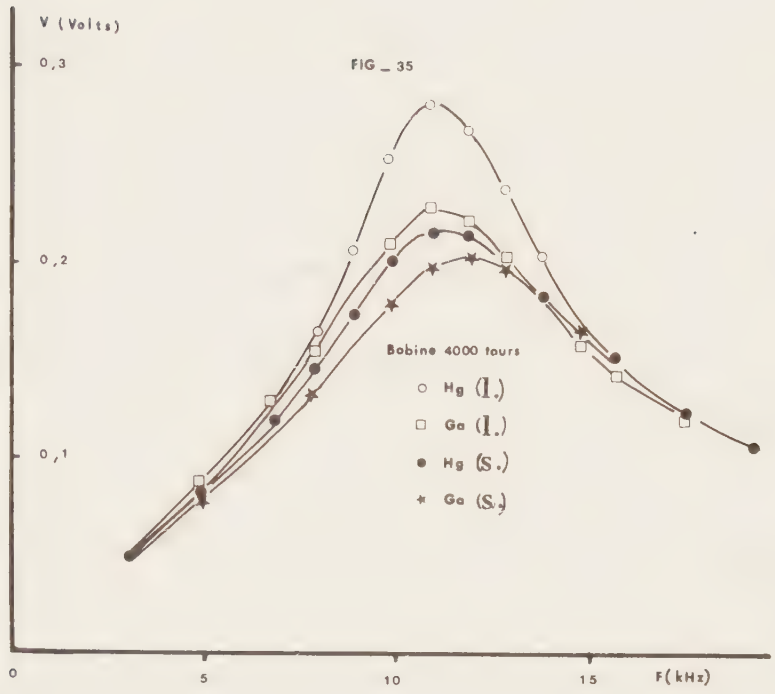


FIG _ 35

	Hg			Ga			
F(kHz)	μ'_{HS}(T=213°K)	μ'_{HL}(T 293°K)	μ'_{HL}(T=293°K)	μ'_{HS}(T 273°K)	μ'^{s}_{HS}(T 273°K)	μ'_{HL}(T=313°K)	μ'^{s}_{HL}(T=313°K)
3	4,5	0,83	0,83	22	22	1,57	1,57
5	"	0,89	0,80	23	23	1,61	1,58
8	"	1,04	0,90	19	20	1,70	1,61
10	"	1,10	0,87	20	22	1,63	1,57
12	"	1,11	0,89	18	20	1,63	1,60
13	"	1,20	1,07	18	19	1,64	1,60
14	"	1,24	1,12	18	18	1,60	1,60
15	"	1,19	1,12	18	17	1,50	1,55
16	"	1,02	1,02	17	17	1,43	1,50
18	"	0,98	0,98	17	17	1,47	1,52
20	"	0,94	0,94	19	19	1,57	1,57
25	"	0,96	0,96	17	17	1,04	1,64

TABLEAU C - Mobilités de Hall obtenues aux différentes fréquences avec la bobine de détection de 4 000 tours.

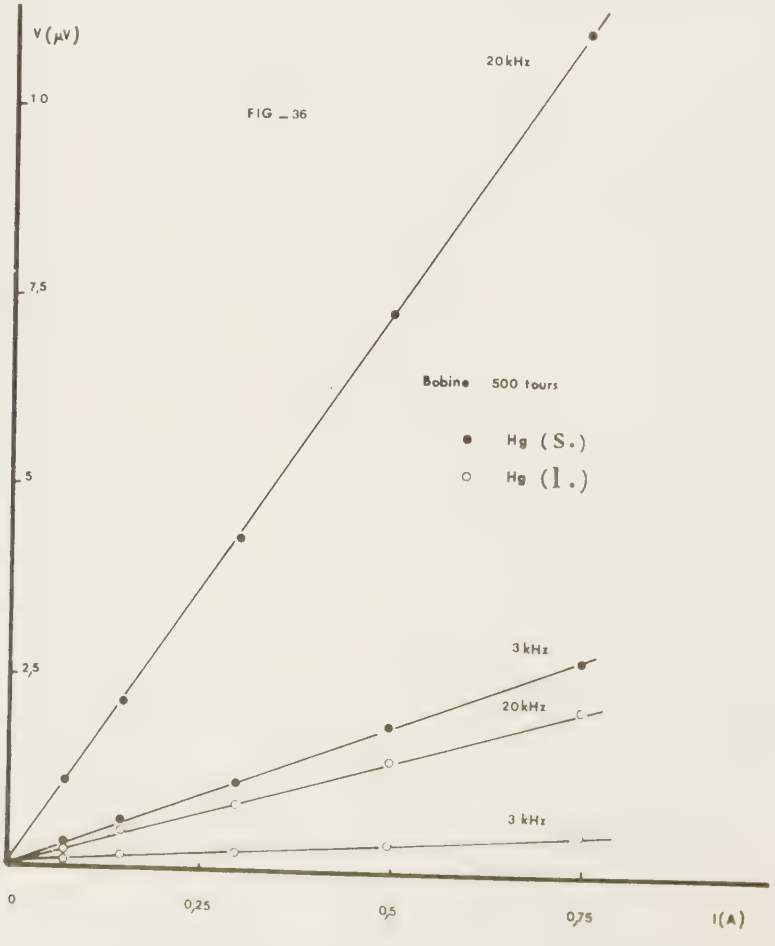
Les mobilités de Hall de Hg et Ga déterminées à partir des graphiques précédents sont rassemblées dans le tableau C. Le mercure solide, dont la mobilité est calculée par référence à celle du cuivre (voir chapitre IV) sert d'échantillon étalon. Dans ce tableau :

- $\mu_H^{\uparrow}$ et $\mu_H^{\uparrow *}$ sont toujours égales à μ_H et μ_H^{*} $10^4 m^2 V^{-1} s^{-1}$.
- $\mu_{HL}^{\uparrow}$ et $\mu_{HS}^{\uparrow}$ désignent respectivement les mobilités du corps étudié dans les états liquide et solide.
- $\mu_{HL}^{\uparrow *}$ et $\mu_{HS}^{\uparrow *}$ tiennent compte des facteurs correctifs dus aux résonances différentes des bobines en présence des échantillons (figures **35**).

B - II - RESULTATS OBTENUS AVEC LA BOBINE DE DETECTION DE 500 TOURS

Nous avons fait avec cette bobine des mesures analogues aux précédentes dans des conditions rigoureusement identiques.

Sur les graphiques **36**, **37** et **38** nous traçons les courbes V = f(I) aux fréquences 3 kHz et 20 kHz puis sur **39**, **40** et **41** les courbes V = f(F) pour une intensité I = 0,75 A.



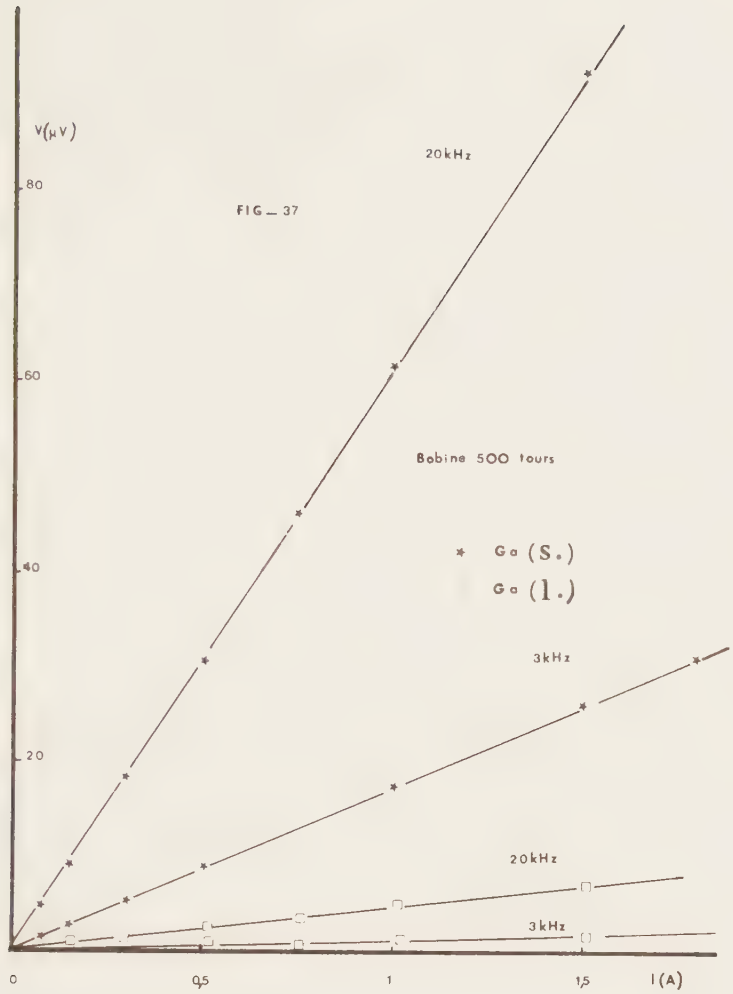

V(μV)
80
60
40
20
20kHz
3kHz
20kHz
3kHz
Bobine 500 tours
* Ga (S.)
Ga (l.)
0
0,5
1
1,5
I(A)

FIG _ 37

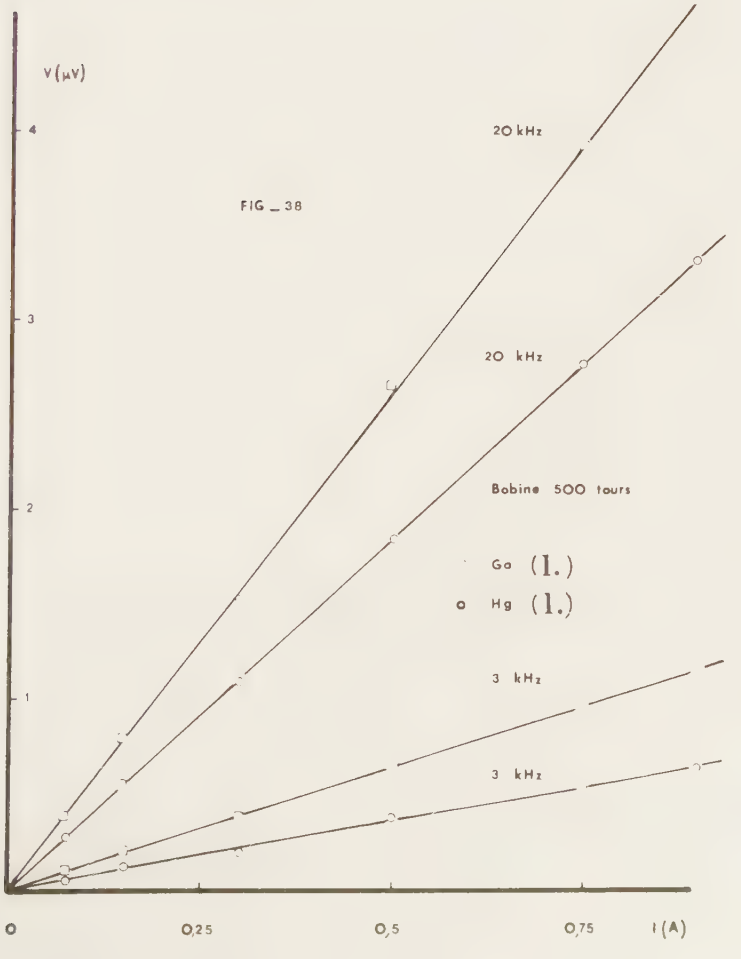

V(μV)
4
3
2
1
20 kHz
20 kHz
3 kHz
3 kHz
Bobine 500 tours
Ga (l.)
o Hg (l.)
0
0,25
0,5
0,75
I(A)

FIG _ 38

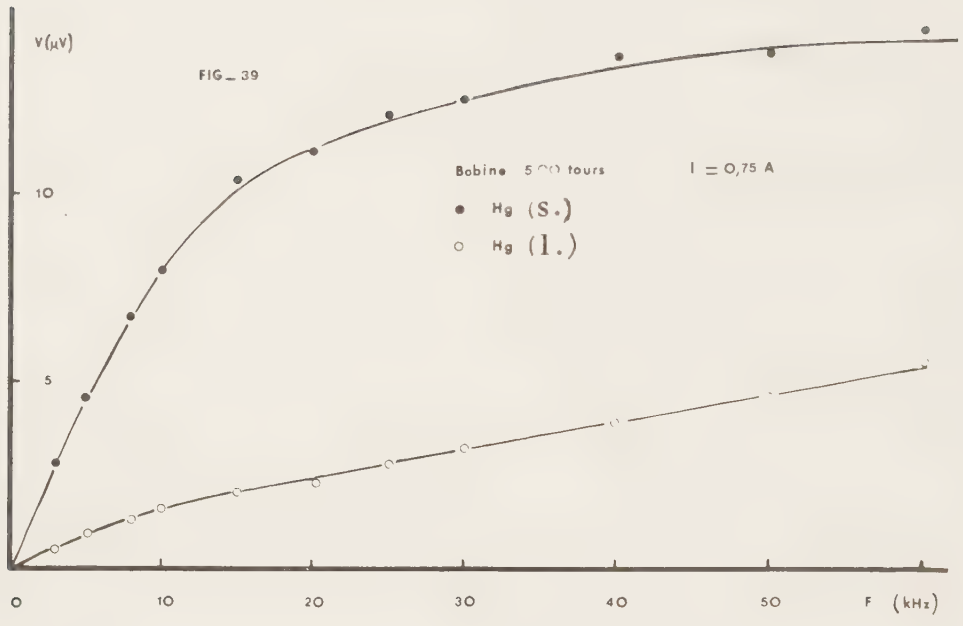

V(μV)
10
5
0
10
20
30
40
50
F (kHz)
Bobine 5 00 tours
I = 0,75 A
Hg (S.)
Hg (I.)

FIG_ 39

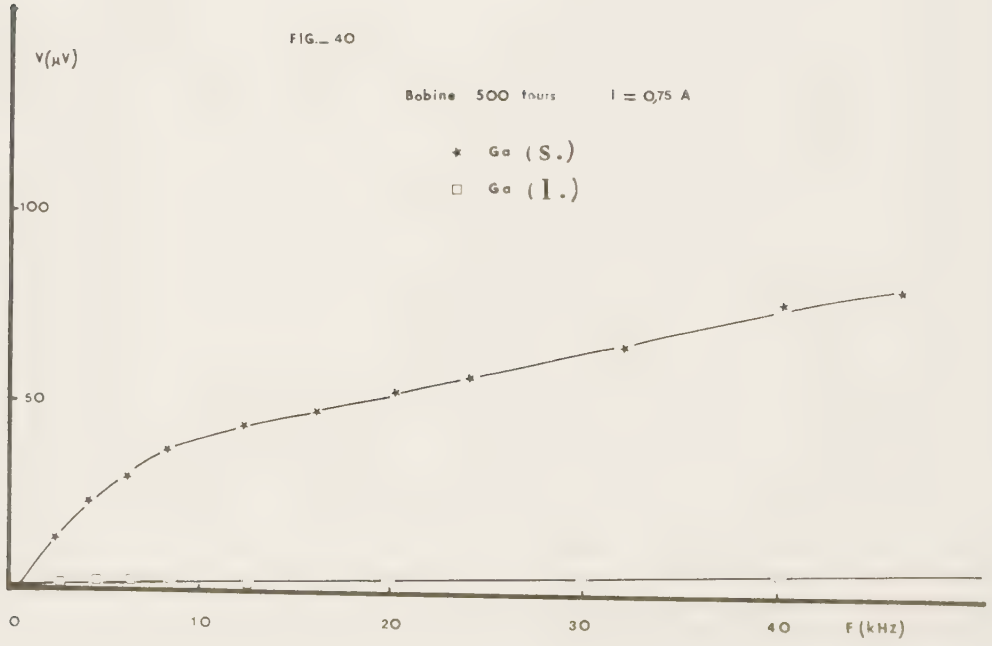
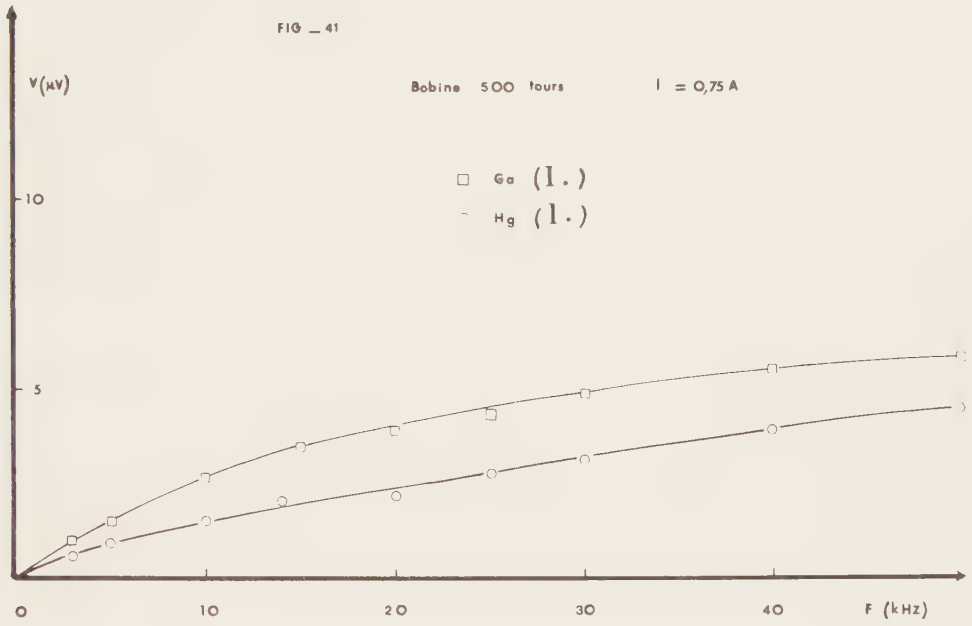
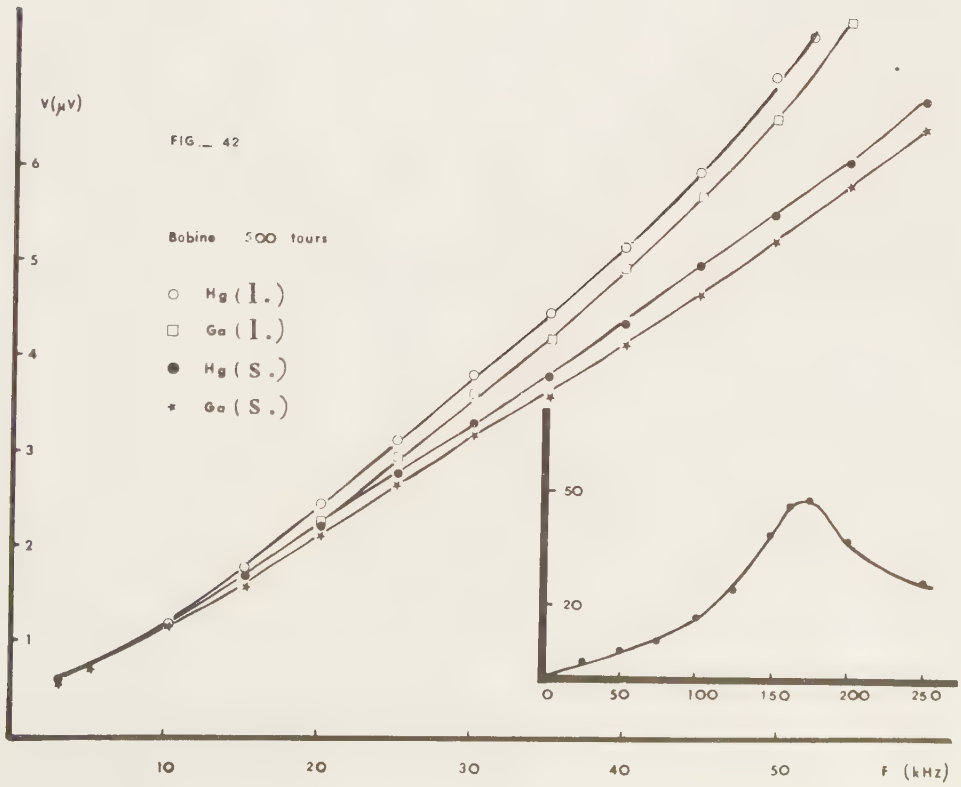

V(μV)
100
50
0
10
20
30
40
F (kHz)
Bobine 500 tours
I = 0,75 A
Ga (S.)
Ga (I.)

FIG_ 40

Nous avons rassemblé sur le tableau D les mobilités obtenues à partir de ces graphiques. Le facteur correctif est obtenu à partir de la figure **42** .





	Hg			Ga			
F(kHz)	μ'_{HS}(T=213°K)	μ'_{HL}(T=293°K)	μ'^{*}_{HL}(T=293°K)	μ'_{HS}(T=273°K)	μ'_{HS}(T=273°K)	μ'_{HL}(T=313°K)	μ'_{HL}(T=313°K)
3	4,5	0,82	0,82	21	21	1,54	1,54
5	"	0,89	0,81	21	21	1,62	1,62
10	"	0,99	0,89	22	22	1,63	1,58
15	"	0,98	0,90	19	19	1,55	1,55
20	"	1,10	1,02	19	20	1,62	1,56
25	"	1,24	1,11	20	20	1,70	1,64
30	"	1,36	0,98	20	21	1,78	1,68
40	"	1,54	1,28	21	22	1,80	1,63
50	"	1,70	1,35	24	25	1,88	1,70

TABLEAU D - Mobilités de Hall obtenues aux différentes fréquences avec la bobine de détection de 500 tours.

Nous avons étudié sur les figures 43 et 44 les variations de la mobilité de Hall μ_H du Hg et du Ga avec la température. Des changements significatifs des états électroniques accompagnent la fusion et sont tels que le signal non compensé présente fréquemment les aspects des figures 45 et 46 lors du passage de l'état solide à l'état liquide. A l'état liquide l'influence des impuretés sur la valeur de μ_H est négligeable bien que ces dernières contrarient le phénomène de surfusion du gallium. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie de Fischer (87) qui exclut toute conduction par impuretés dans les semi-conducteurs liquides. En revanche pour le gallium solide la mobilité varie énormément d'un échantillon à l'autre si on ne prend pas toutes précautions pour réaliser une germination aussi proche que possible de la germination homogène. Nous avons utilisé pour cela du gallium pur, débarrassé des oxydes, provenant d'une dispersion de métal liquide (250 mm^3) en fines gouttelettes en suspension dans de l'alcool absolu. Le gallium est chauffé vers 40° C et le remplissage de la cellule s'effectue ensuite avec toutes les précautions déjà décrites dans le chapitre II.

L'échantillon est enfin refroidi à une vitesse de 0,2° C/mm. L'expérience montre que l'état solide est généralement obtenu aux environs de 0° C bien que la forme solide stable du gallium, appelée Ga α, fonde à 29,78° C.

Les différents paliers qui apparaissent sur le graphique 44 peuvent correspondre aux différentes formes métastables (Ga β, Ga δ, Ga ϵ, et Ga γ) obtenues à la pression atmosphérique, à partir du gallium en surfusion, par Epelboin, Defrain, Bosio et al (74) (88). Ils se produisent, en effet, à des températures voisines des points de fusion de ces formes métastables qui sont respectivement : - 16,3, - 19,4, - 28,6 et-35,6 °C .

Une étude plus complète et plus précise n'a pas été entreprise pour l'étude des mobilités du gallium dans ses différents états car il ne constituait pas le seul corps étudié au cours de ce travail. Toutefois la poursuite ultérieure de l'étude des propriétés magnétoélectriques du gallium par la méthode de Corbino pourrait apporter des renseignements complémentaires sur la cristallisation des différentes formes métastables.

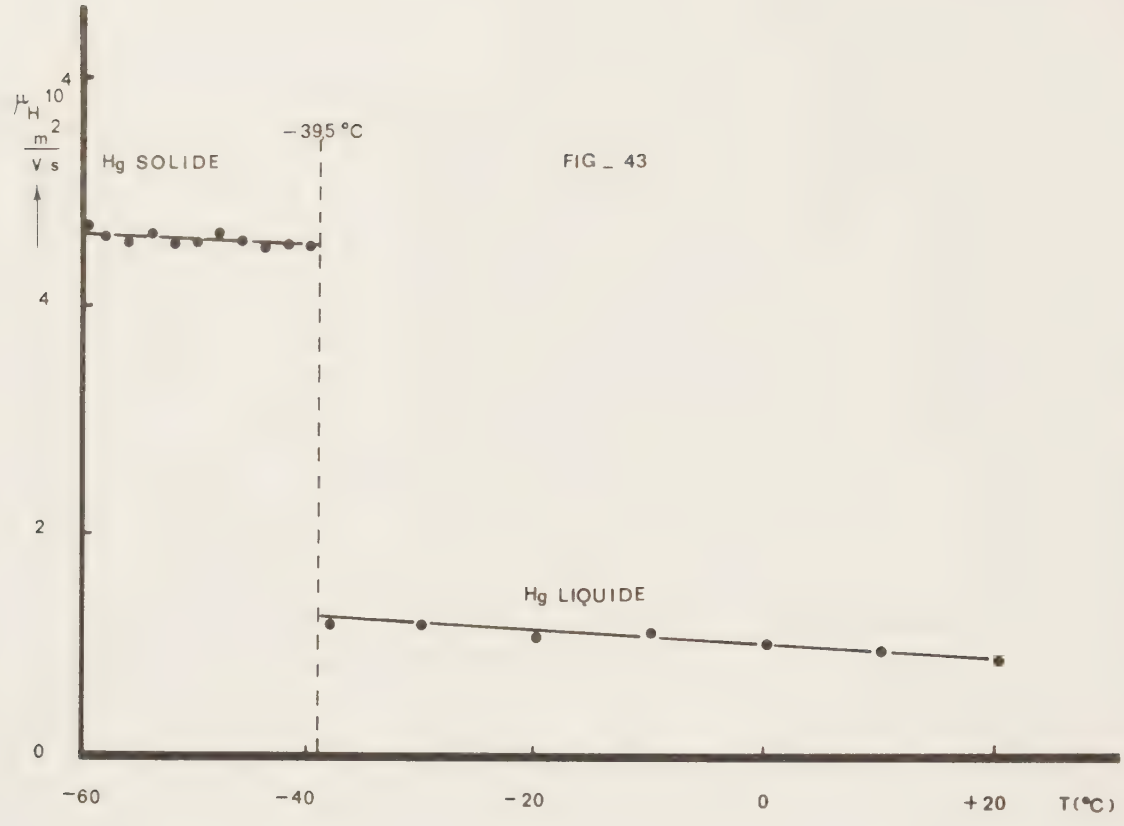

$\mu_H 10^4$
$\frac{m^2}{V s}$
Hg SOLIDE
−39,5 °C
Hg LIQUIDE
4
2
0
−60
−40
−20
0
+20
T(°C)

FIG _ 43

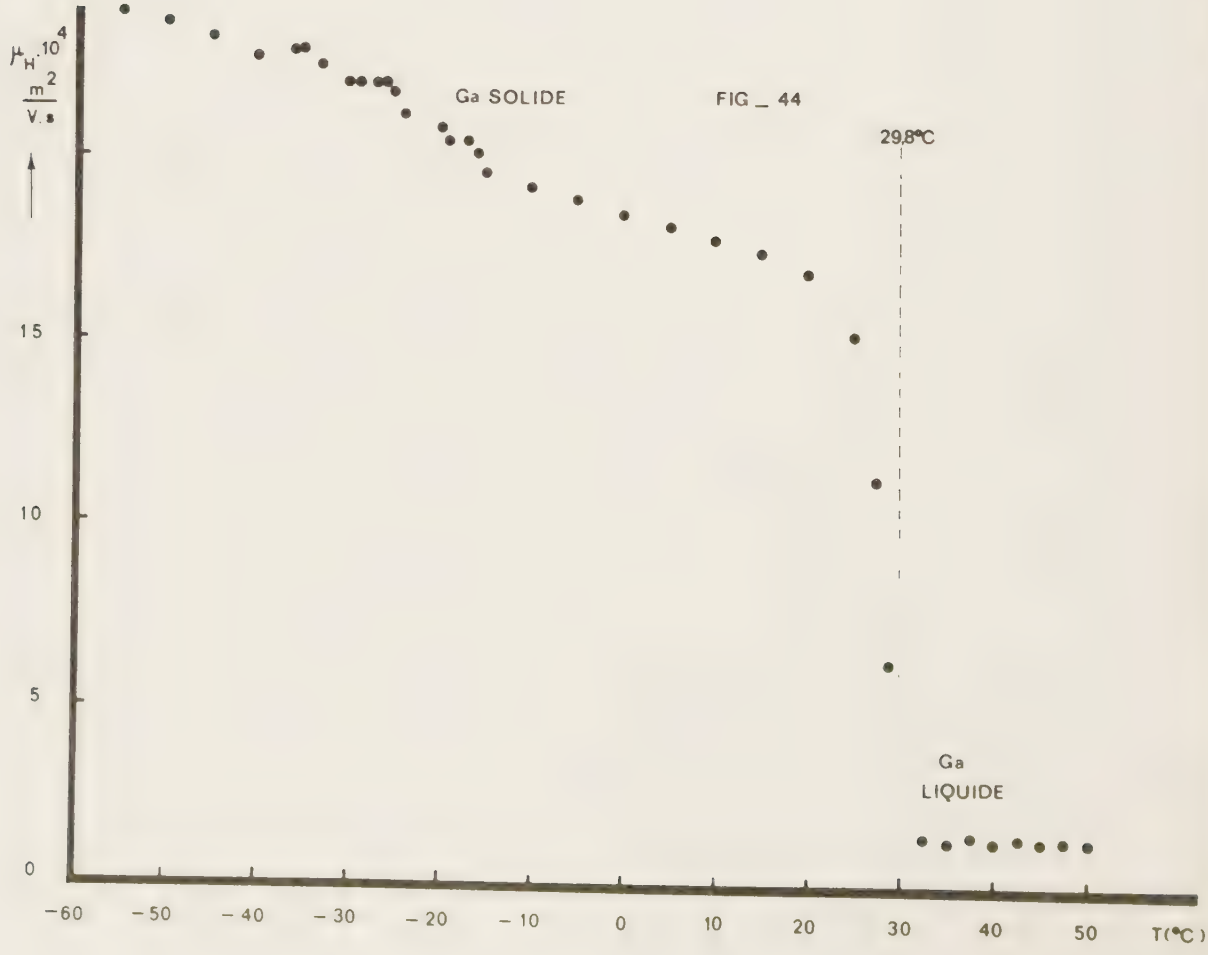

$\mu_H .10^4$
$\frac{m^2}{V.s}$
Ga SOLIDE
29,8°C
Ga
LIQUIDE
15
10
5
0
−60
−50
−40
−30
−20
−10
0
10
20
30
40
50
T(°C)

FIG _ 44

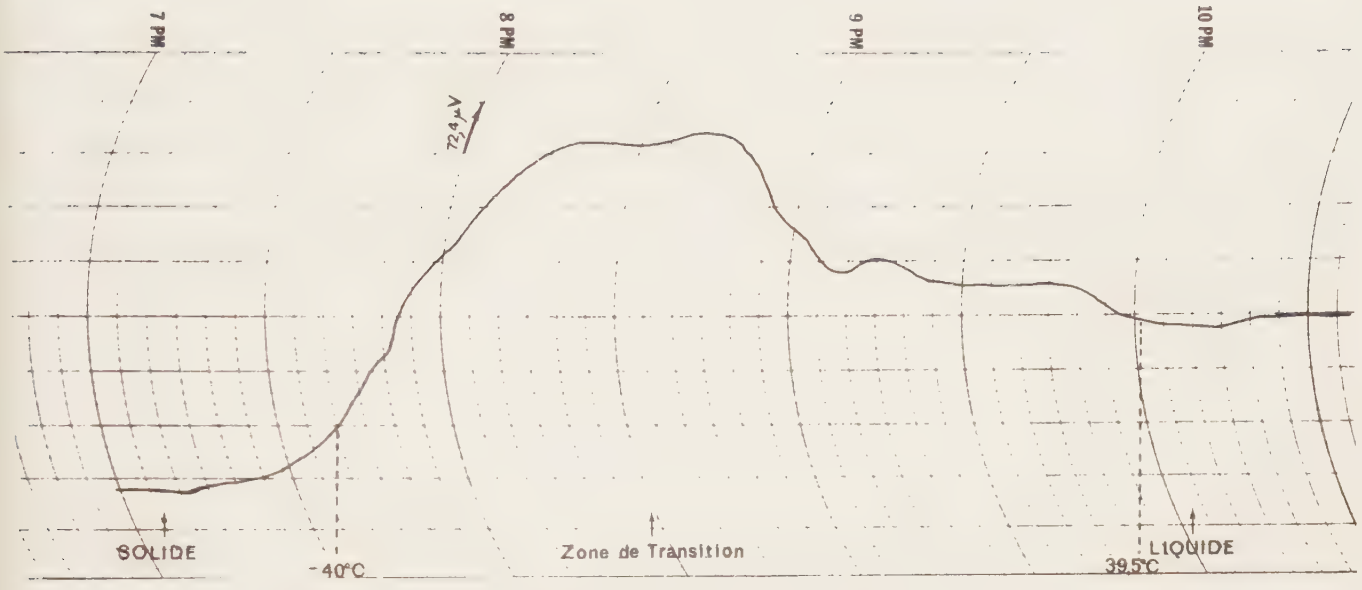


FIGURE 45 - Tension recueillie aux bornes de la bobine (I = 150 mA F = 3 kHz) lors du passage de l'état solide à l'état liquide du mercure.

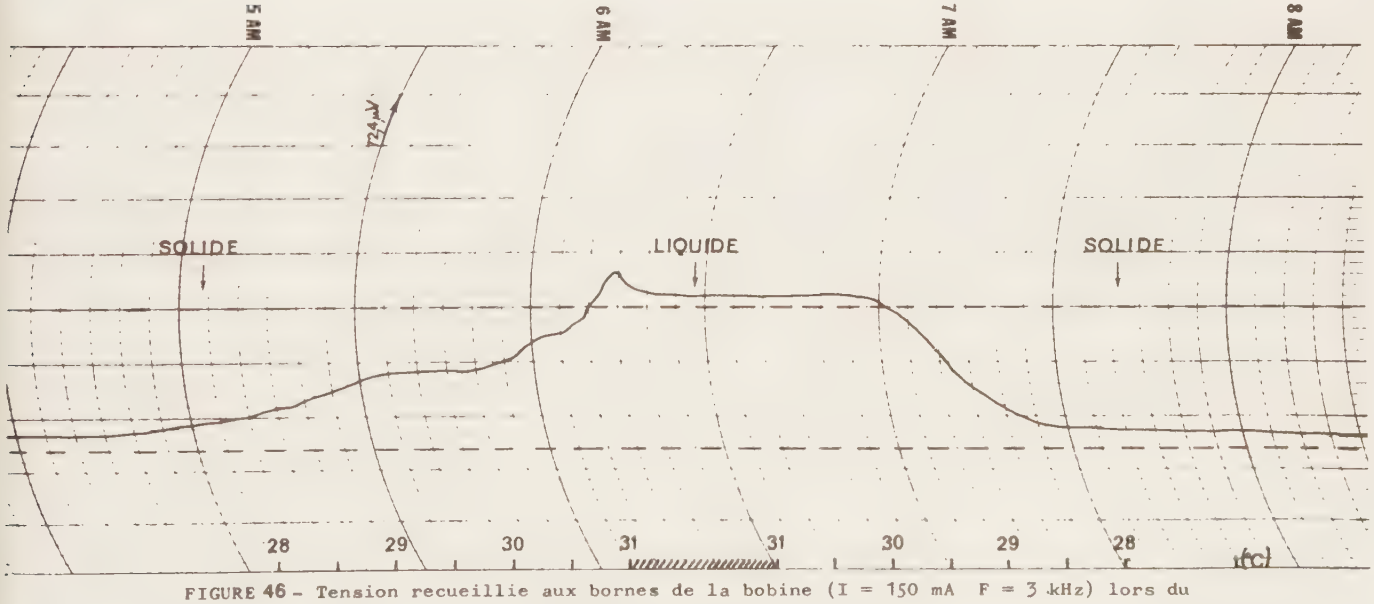


FIGURE 46 - Tension recueillie aux bornes de la bobine (I = 150 mA F = 3 kHz) lors du passage de l'état solide à l'état liquide du Gallium.

C - MESURES EFFECTUEES DANS LES GELS ET LIQUIDES ELECTROLYTIQUES

Les mesures dans les matériaux de faible mobilité de Hall ($\mu_H < 10^{-6} m^2 V^{-1} s^{-1}$) sont rendues difficiles en raison de la faible valeur de la tension à mesurer par rapport aux effets parasites. Si nous appliquons aux gels et liquides électrolytiques le calcul de la mobilité de Hall, dans le cas où il existe plusieurs types de porteurs de charge, de mobilités différentes, nous obtenons :

$$\mu_H = \frac{\sum_i n_i z_i e \mu_i^2}{\sum_i n_i z_i e \mu_i}$$

Cette formule appliquée à une solution de HCl donne :

$$\mu_H \simeq 3.10^{-7} \ m^2 \ V^{-1} \ s^{-1}$$

En théorie le signal qu'on obtiendrait avec un échantillon de cette solution de concentration 0,1 N placé dans les mêmes conditions de couplage qu'un échantillon de mercure liquide, de mobilité de Hall $\mu_H = 0,82 \ 10^{-4} \ m^2 \ V^{-1} \ s^{-1}$, serait (voir paragraphe A) :

$$V_{HCl} = V_{Hg} \times \frac{\mu_{HCl}}{\mu_{Hg}}$$

Exemple : Si le courant dans l'échantillon est I = 0,02 A à la fréquence F = 3 kHz, la bobine de détection étant de 4 000 tours, nous trouvons expérimentalement pour Hg :

$$V_{Hg} = 0,3 \ \mu V$$

on devrait donc obtenir pour une solution de HCl placée dans les mêmes conditions expérimentales :

$$V_{HCl} = (0,3\ \mu V) \cdot \frac{3.\ 10^{-7}}{0,82\ 10^{-4}} = 1,1\ 10^{-3}\ \mu V$$

Comme on le voit, en raison de la faiblesse de ce signal, l'effet Corbino dans les solutions électrolytiques est difficilement détectable. Nous avons cependant entrepris cette étude car un grand nombre d'expérimentateurs (10, 11, 12, 54 à 58) observent un effet magnétoélectrique, analogue à l'effet Hall, très supérieur à l'effet calculé.

C I - MESURES PREMIMINAIRES

Des effets parasites importants masquent l'effet à observer. Pour éliminer le plus possible l'influence des facteurs extérieurs, susceptibles d'induire une tension, nous avons pris les précautions élémentaires suivantes :

- nous maintenons la cellule sur un socle rigide pour empêcher toute vibration.
- les conducteurs du circuit de détection sont isolés du circuit d'alimentation de l'échantillon. Les conducteurs sont des câbles soigneusement blindés, maintenus dans une position fixe.
- les boucles de courant sont éliminées au maximum.
- la cellule de mesure est isolée des pièces polaires.
- la fréquence du courant d'alimentation est choisie suffisamment élevée ($F > 1$ kHz) pour éviter les phénomènes d'électrolyse et de dégagement gazeux aux électrodes.

Nos mesures, faites en courant alternatif permettent d'éliminer les effets les plus courants d'origine magnétothermique (Ettingshausen, Nernst).

Aux bornes de la bobine de détection apparaissent, cependant, des tensions, V_1, V_2 qui varient :

- la première avec l'intensité du courant I.
- la deuxième avec le champ d'induction magnétique B.

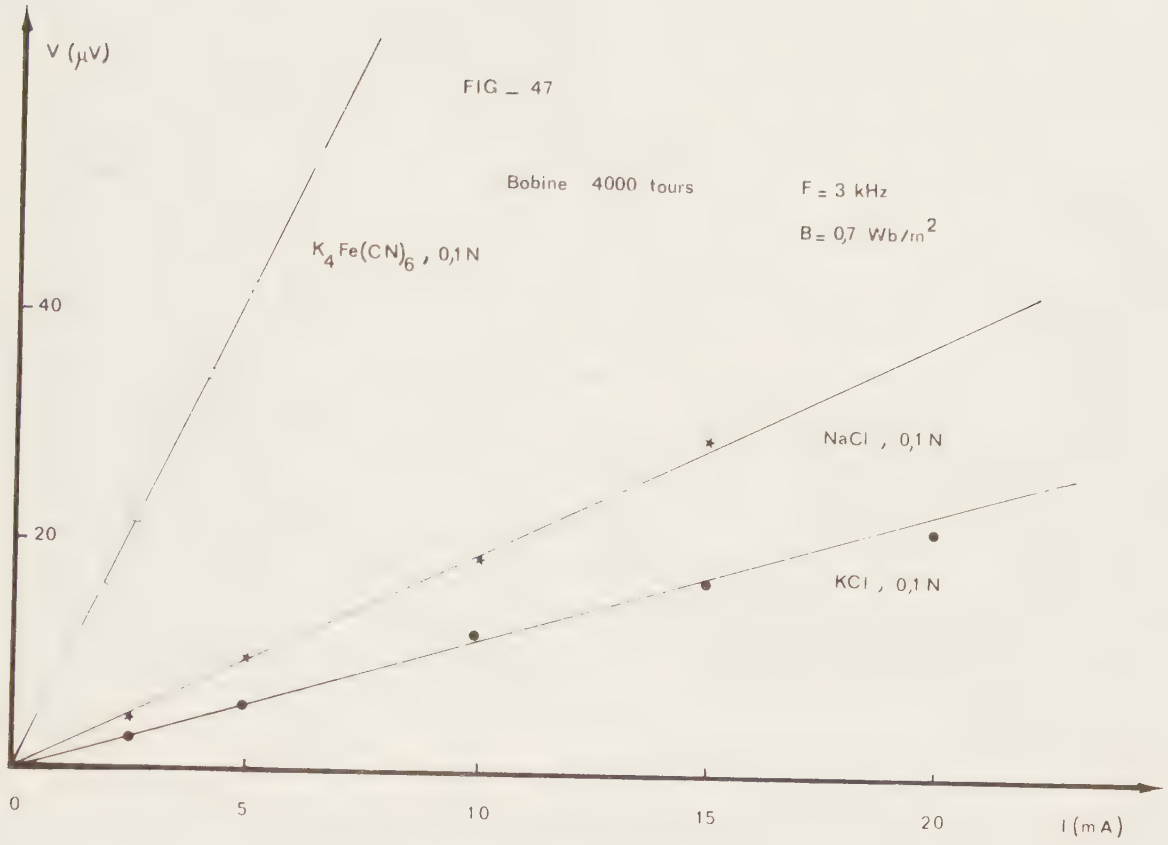
De nombreuses expériences préminaires ont été nécessaires pour réduire ces phénomènes parasites de façon à mettre en évidence la tension galvanomagnétique réelle. Cette dernière devrait être linéaire avec B et être déphasée de 180° si on inverse le champ.

Différentes expériences avec des solutions aqueuses de NaCl, KCl, $K_4Fe(CN)_6$, nous permettent d'observer des signaux très importants. Ces signaux mettent en évidence :

- la linéarité de la tension avec I (fig. 47)
- l'absence de déphasage de 180° du signal lors de l'inversion de B (fig 48)

Le signal parasite observé est environ 10^4 à 10^5 fois supérieur au signal calculé précédemment. Nous avons attribué ces tensions à des mouvements hydrodynamiques prenant naissance dans l'échantillon. Ces mouvements existent également dans les métaux mais ils sont très atténués. En effet dans un fluide conducteur homogène traversé par un courant électrique uniforme et une induction magnétique uniforme, perpendiculaire au courant, s'exerce sur chaque élément de volume ΔV une force électromagnétique :

$$\overrightarrow{\Delta F} = \mu_o \cdot (\overrightarrow{J} \wedge \overrightarrow{H}) \cdot \Delta V \quad (\perp \text{ à } \overrightarrow{J} \text{ et } \overrightarrow{H})$$



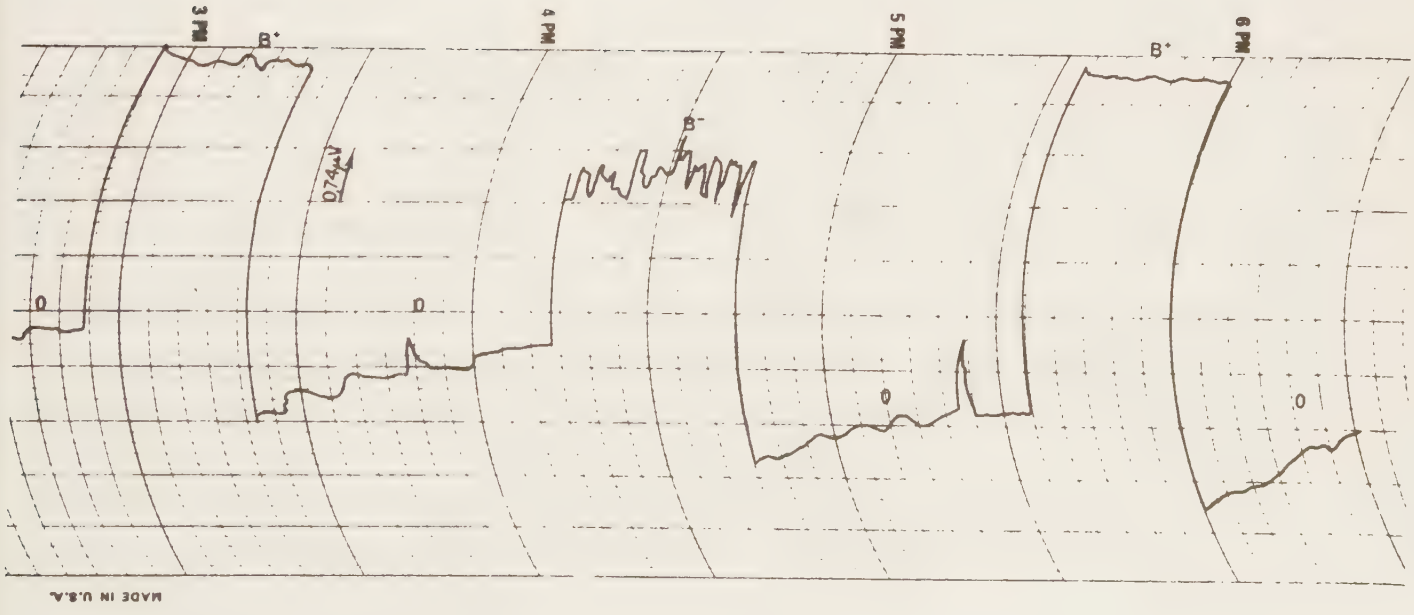


Figure 48 - Soluté KCl 0,1 N Bobine 4 000 tours. I = 10 mA, F = 3 kHz, B = 0,7 Wb/m^2

Pour que le fluide reste en équilibre dans ces conditions il est évident que cette force doit être neutralisée par une force égale et opposée due à un gradient de pression prenant naissance dans le fluide environnant. Si le champ magnétique n'est pas uniforme ou si la cellule de mesure n'est pas parfaitement symétrique le gradient de pression ne peut pas compenser la force électromagnétique en chaque point et des courants circulaires prennent naissance à l'intérieur du fluide. Les valeurs absolues des vitesses apparues sont proportionnelles à $\vec{J} \wedge \vec{B}$. Les mouvements au sein du milieu dans un champ magnétique donnent naissance à une tension proportionnelle à $J. B^2$. L'utilisation d'un courant alternatif de fréquence plus élevée ($F \geqslant 3$ kHz) réduit mais n'annule pas cette tension parasite.

C - II - ETUDE DE GELS ELECTROLYTIQUES

Nous avons pensé réduire, encore plus, les effets précédents en travaillant avec des solutions électrolytiques gélifiées, tout en apportant un soin particulier à fabriquer des cellules parfaitement symétriques, déjà décrites dans le chapitre II.

Avec ce dispositif nous avons étudié des gels préparés à partir de solutions normales et décinormales de :

$K_4 Fe(CN)_6$, KCl, Li Cl, CsCl et HCl.

Comme nous l'avions prévu, la symétrie de la cellule a une influence considérable sur l'amplitude des signaux détectés. Nous observons encore que la tension est :

- linéaire avec I (Figure 49)
- proportionnelle à B^2 (Figure 50)

Pour toutes les mesures, nous avons seulement évalué la composante du signal en phase avec le courant dans la cellule car les f.e.m. parasites dues aux mouvements hydrodynamiques peuvent être déphasées par rapport à la f.e.m. à mesurer.

FIG _ 49

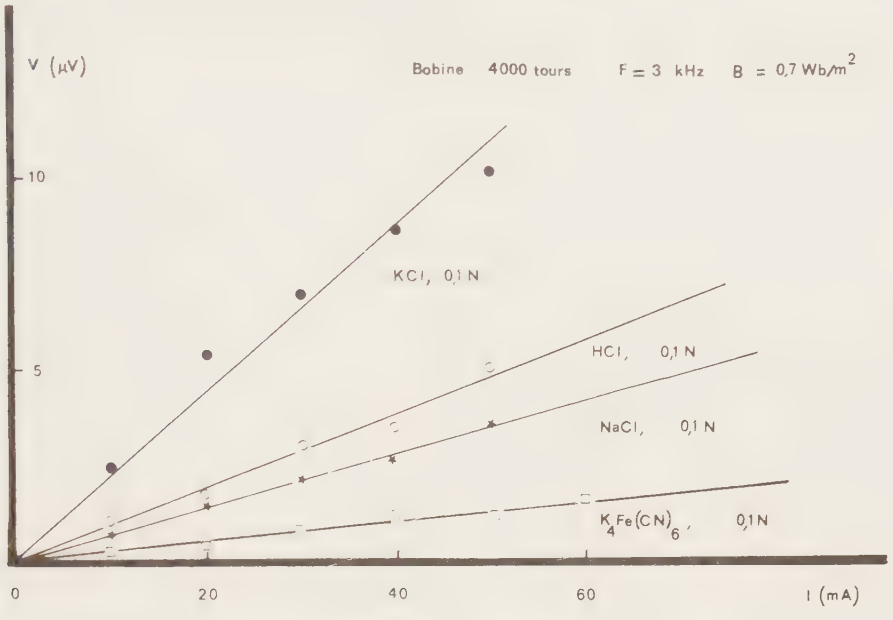
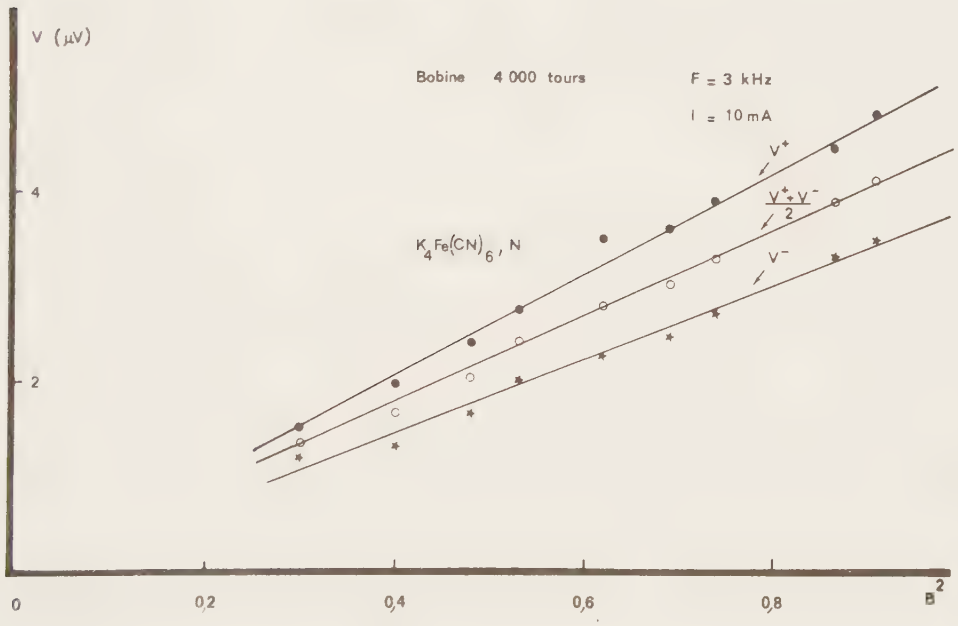


FIG _ 50



A l'examen de toutes les mesures effectuées avec ces gels nous remarquons que les effets perturbateurs hydrodynamiques masquent toujours l'effet à observer en dépit de tous les soins apportés pour les réduire. Ces effets présentent malheureusement peu de stabilité et varient d'un échantillon à l'autre. D'autre part, nous remarquons que la différence en amplitude des signaux, observés lors de l'inversion de B, n'a jamais dépassé 1 μV, si nous ramenons toutes les lectures aux normes suivantes : $I = 50$ mA $B = 0,71$ Wb/m^2 $F = 3$ kHz.

Les mesures précédentes étaient souvent difficiles car l'action de B sur l'échantillon gélifié avait pour résultat de détruire la structure de ce dernier en provoquant l'apparition de crevasses et de déchirures.

C - III - ETUDE DE SOLUTIONS AQUEUSES ELECTROLYTIQUES

Compte tenu des remarques précédentes nous avons entrepris l'étude des liquides électrolytiques. Les cellules de mesure ont déjà été décrites au chapitre II. Elles sont du même type que celles utilisées pour l'étude des métaux liquides.

Bien que la disposition de la bobine de détection, contre l'échantillon, permette d'obtenir un meilleur couplage l'amplitude des signaux détectés est encore plus faible que précédemment. La thermostatisation du liquide prend une importance considérable dans les mesures, car les gradients de température donnent naissance à des écoulements qui se superposent au mouvement des ions créé par le champ électrique. Il en résulte une dérive du O. Nous présentons sur la figure 51 une étude-type de l'instabilité du O pour une solution normale de KCl. Au bout de 6 h, la dérive est encore de 0,1 μV/mn. Cette stabilité relative était nécessaire avant de commencer toute mesure.

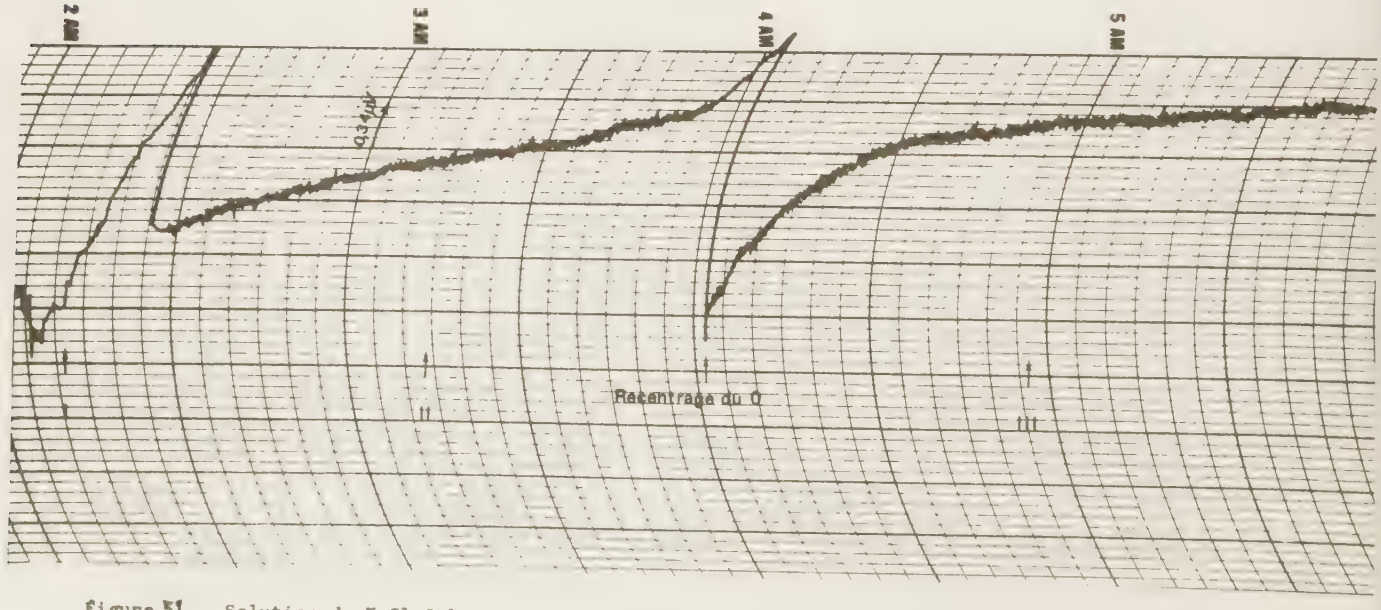


Figure 51 - Solution de K Cl 0,1 N I = 10 mA F = 3 kHz - Etude de la stabilité du signal compensé.
Bobine 4 000 tours
I - 3h après la mise sous tension de la cellule.
II - 5h
III- 6h

Nous avons étudié en premier lieu, des solutions salines de $K_4 Fe(CN)_6$, KCl, LiCl, et NaCl à des concentrations différentes de N à 0,01 N. Figures 52, 53, 54.

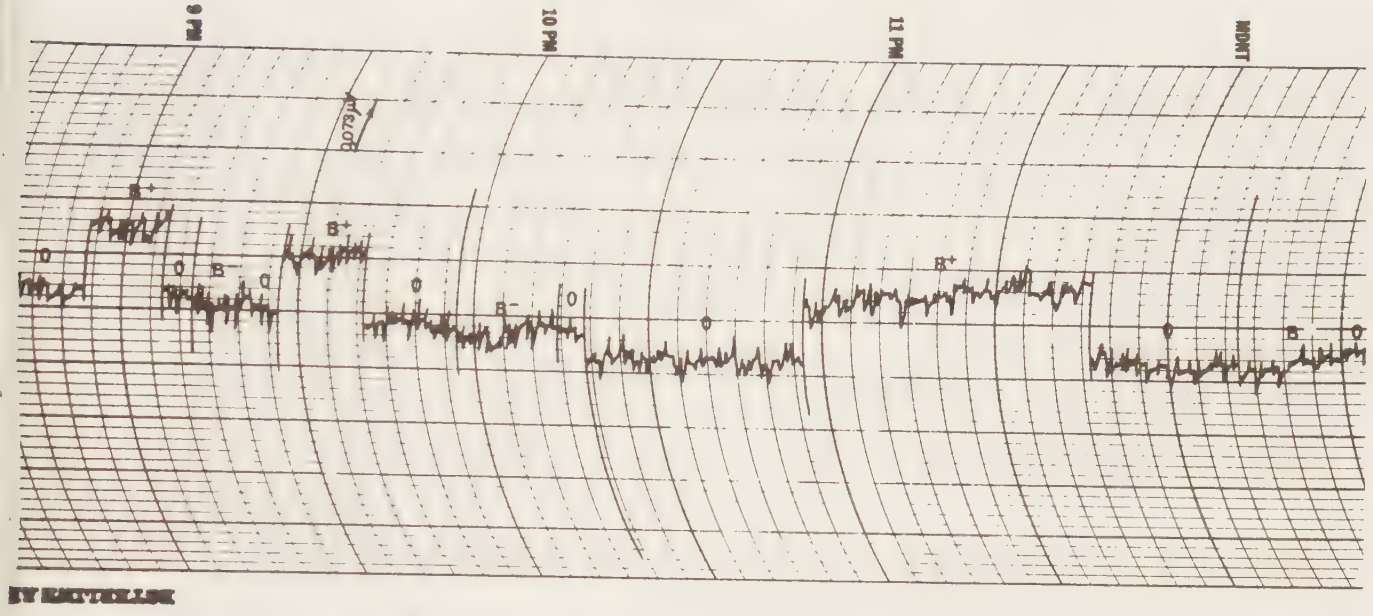


Figure 52 - Solution de $K_4 Fe(CN)_6$ 0,1 N Bobine 4 000 tours. I = 10 mA, F = 3 kHz, B = 0,7 Wb/m^2

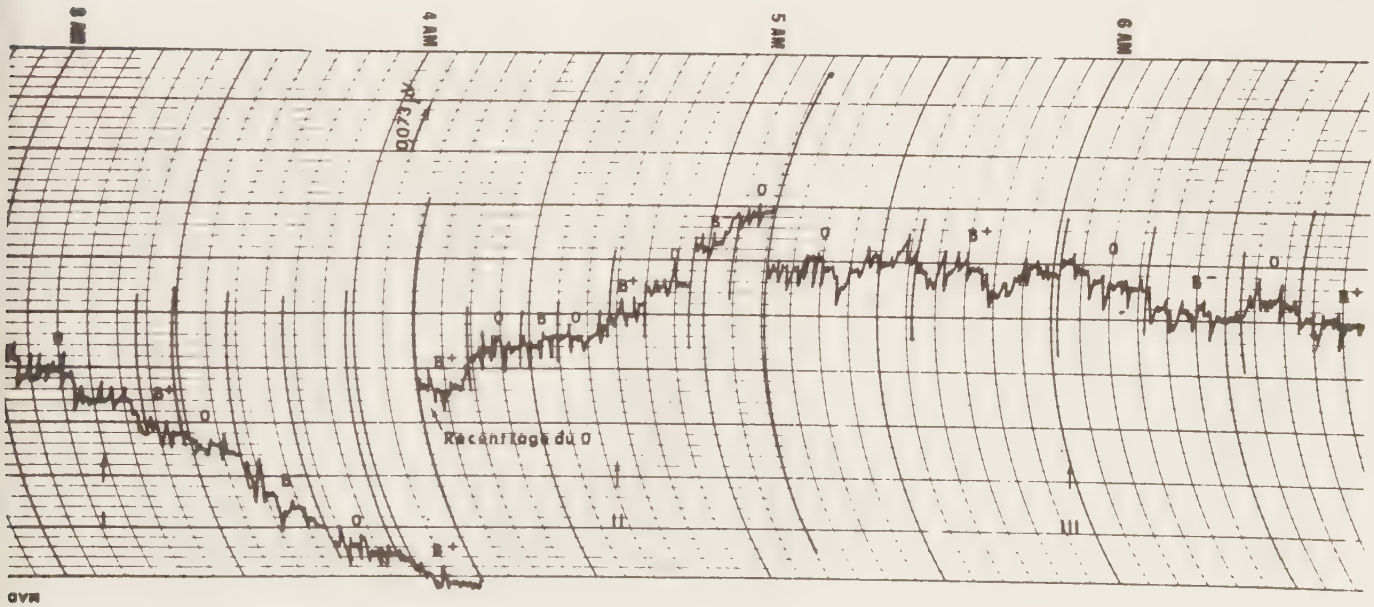


Figure 53 - Solution KCl 0,1 N

Bobine 4 000 tours. I = 10 mA, F = 3 kHz, B = 0,7 Wb/m^2
I - 3 h après la mise sous tension de la cellule.
II - 6 h / /
III - 9 h / /

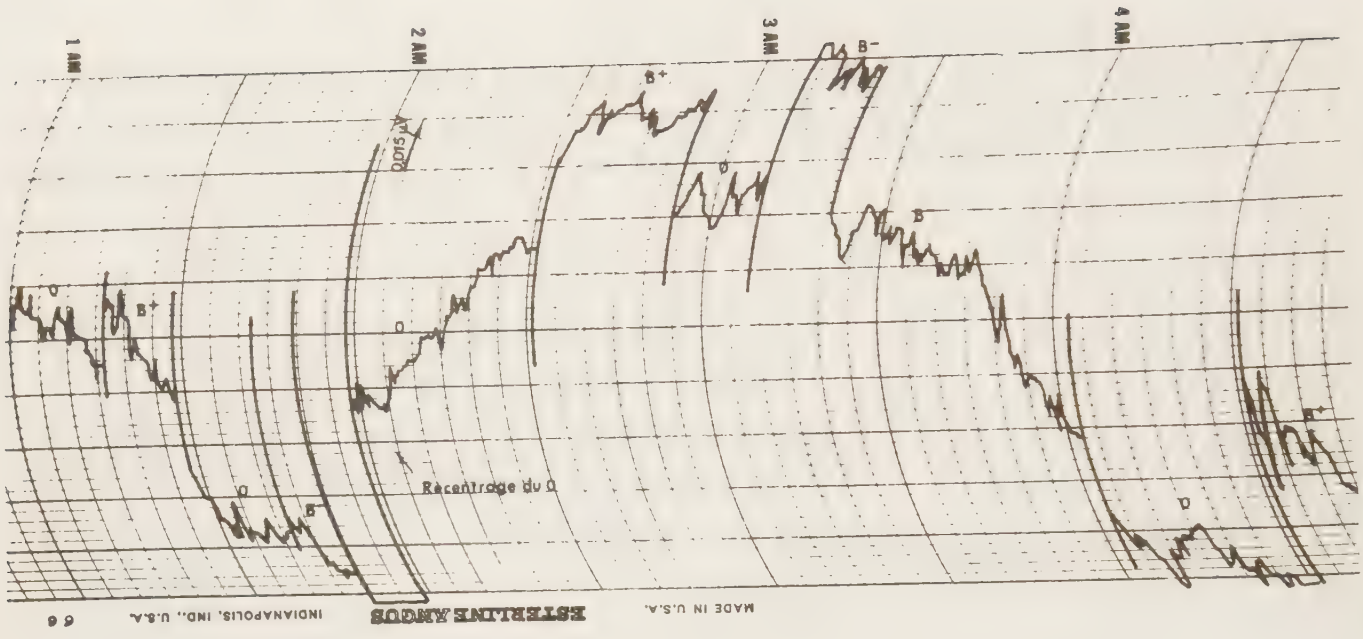


Figure 54 - Solution LiCl 0,1 N Bobine 4 000 tours. I = 5 mA, F = 3 kHz, B = 0,7 Wb/m^2

Nous remarquons que les tensions parasites dues aux effets hydrodynamiques sont moins importantes que dans les gels électrolytiques. Pour toutes ces solutions le phénomène observé, le plus fréquemment, est représenté sur la figure 55 L'action du champ d'induction se traduit généralement par un signal d'environ 0,3 μV accompagné d'une dérive ; lorsqu'on supprime l'action de B, nous obtenons une dérive du 0 en sens inverse ; le 0 redevenant stable, nous inversons B ; nous observons exactement le même phénomène que précédemment. Le déphasage du signal de 180° lors de l'inversion de B n'a pas été obtenu pour ces solutions. A cause des faibles différences de mobilité des anions et des cations la tension observée est souvent très faible (de quelques nanovolts) et nulle si la mobilité des cations est très peu différente de celle des anions (figure 53). Les mesures dans les solutions salines de grande dilution ($c < 10^{-2}$ N) sont difficiles à cause des phénomènes aux électrodes qui induisent dans la bobine une tension parasite importante impossible à compenser jusqu'à un niveau suffisamment bas.

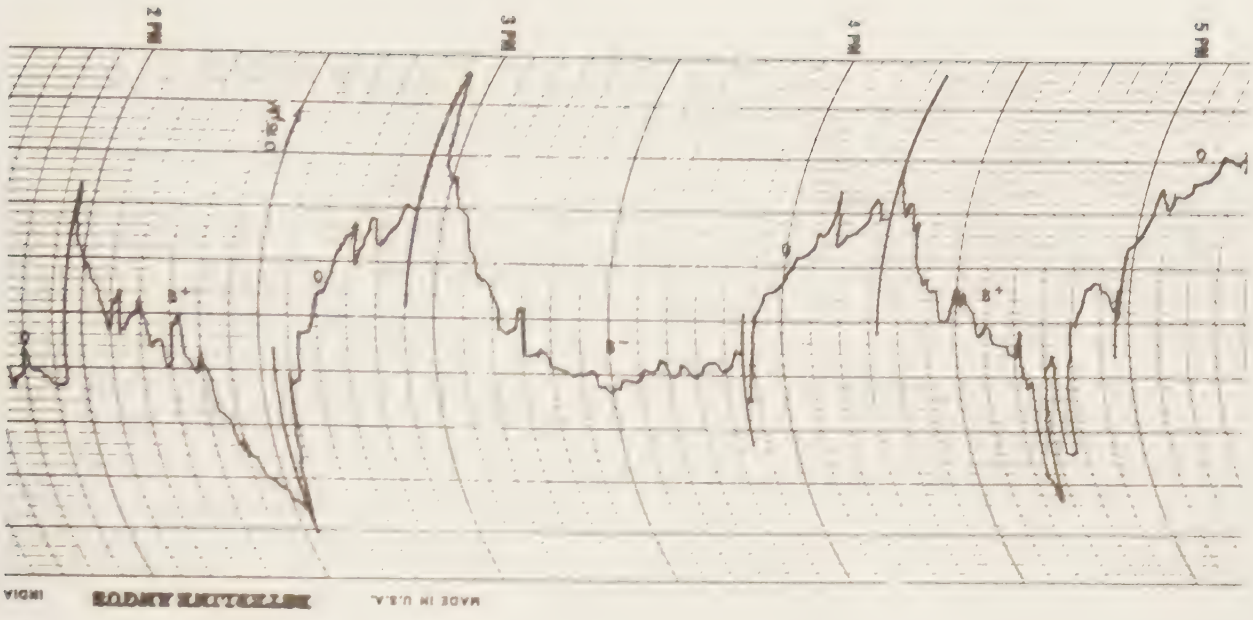


Figure 55 - Solution NaCl, N, Bobine 4 000 tours. I = 10 mA, F = 3 kHz, B = 0,7 Wb/m^2

Nous allons terminer par l'exposé des phénomènes observés avec les solutions d'HCL qui méritent une attention toute particulière. Les signaux V_H que nous observons sont 10 fois supérieurs à ceux détectés avec les solutions salines. De plus, l'inversion de V_H avec B s'est produite un certain nombre de fois. Les signaux qui sont alors obtenus sont du même type que ceux présentés sur les figures 56, 57, 58, 59, 60.

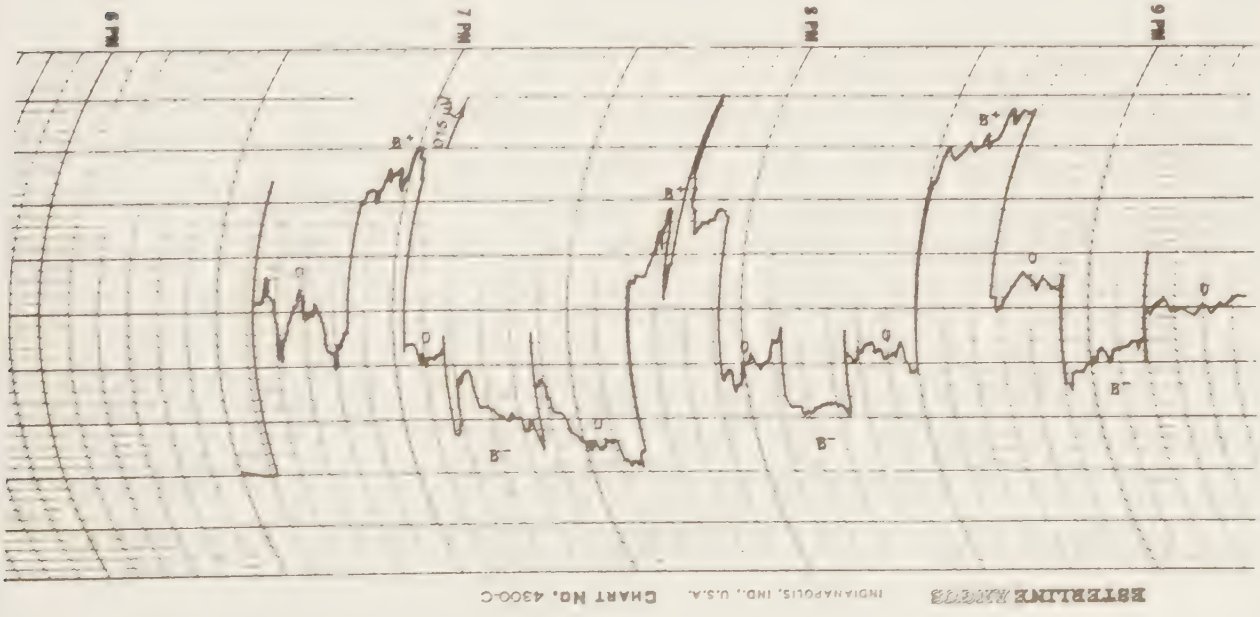


Figure 56 - Soluté HCl, 0,2 N Bobine 4 000 tours. I = 10 mA, F = 3 kHz, B = 0,7 Wb/m^2

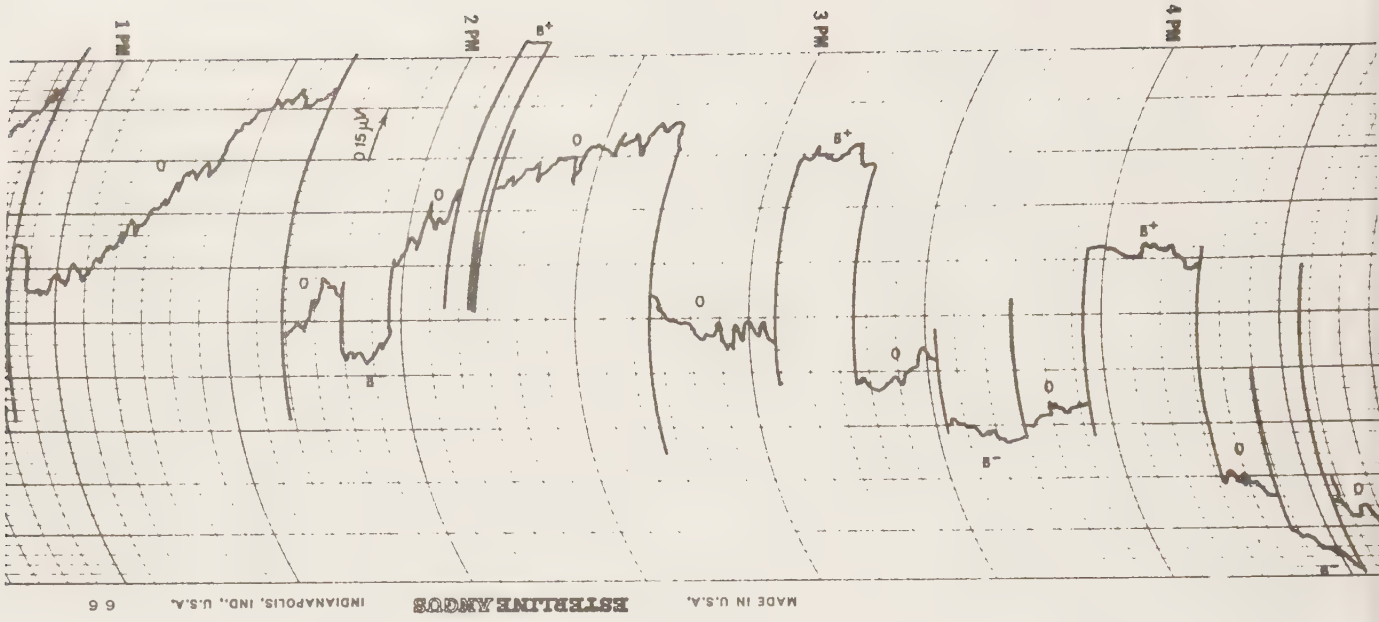


Figure 57 - Soluté HCl, 0,1 N Bobine 4 000 tours. I = 10 mA, F = 3 kHz, B = 0,7 Wb/m^2

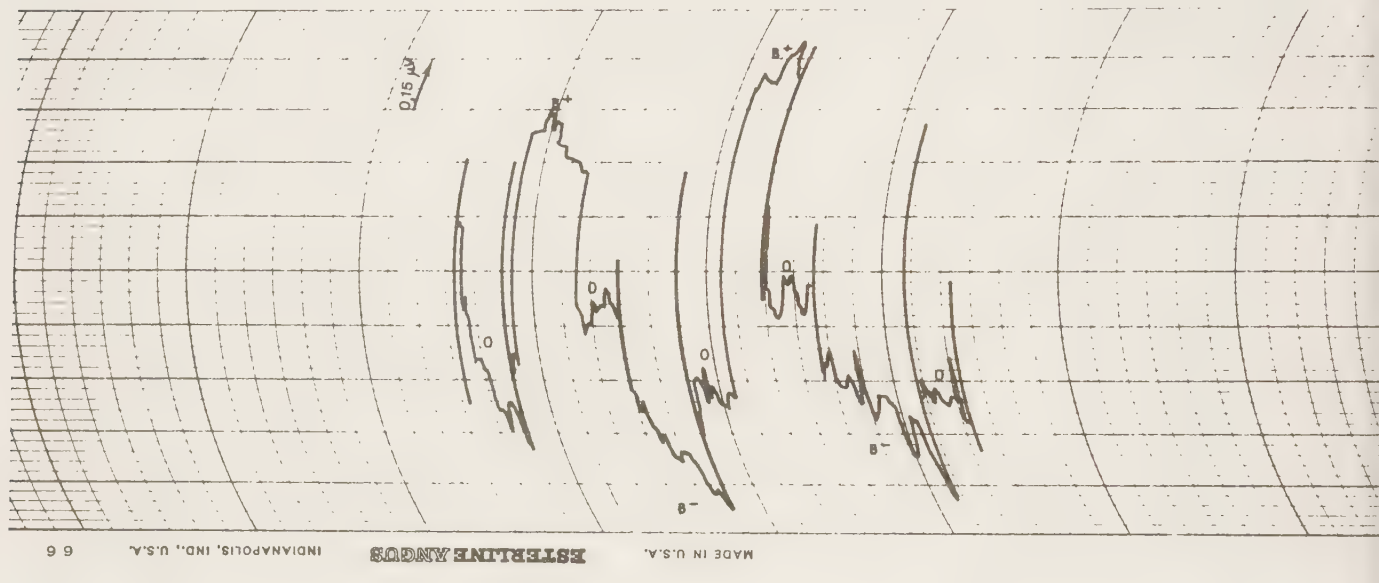


Figure 58 - Soluté HCl, 0,5 N Bobine 4 000 tours. I = 10 mA, F = 3 kHz, B = 0,7 Wb/m^2

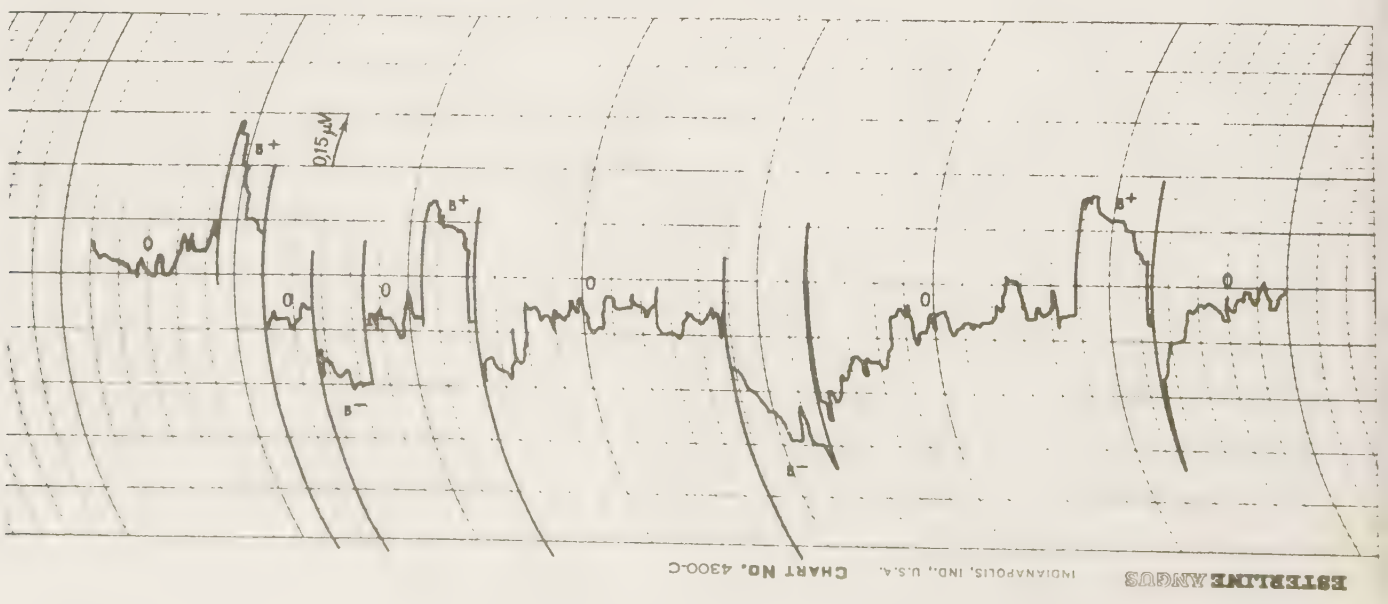


Figure 59 - Soluté HCl, 0,1 N Bobine 4 000 tours. I = 10 mA, F = 3 kHz, B = 0,7 Wb/m^2

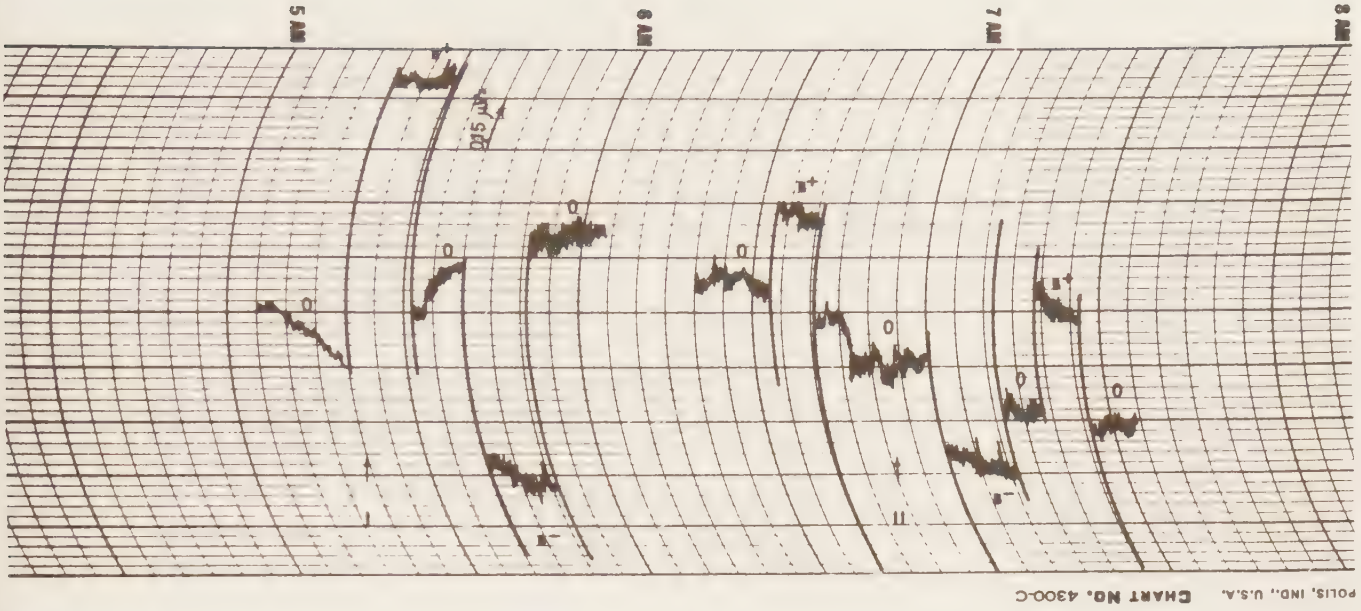


Figure 60 - Soluté HCl 0,1 N Bobine 4 000 tours. I = 10 mA, F = 3 kHz, B = 0,7 Wb/m^2
(3h séparent les enregistrements I et II)

on y observe par exemple, pour une solution d'HCl de concentration 0,1 N, à la fréquence F = 3 kHz.

- la proportionnalité entre V_H et I (figure 61)
- la proportionnalité entre V_H et B (figure 62)

Contrairement à ce qui se passe pour le Hg et le Ga liquides l'inversion du signal avec B ne se produit pas à chaque expérience. Les bulles d'air, moins importantes que dans les solutions salines, sont toujours une source d'erreur considérable. Si le remplissage de la cellule n'est pas soigné les perturbations magnétohydrodynamiques masquent l'effet à observer. En outre, l'amplitude de V_H pour une solution de concentration donnée varie sensiblement d'un échantillon à l'autre et pour un même échantillon diminue au cours de l'expérience. Sur la figure 60 on remarque cette variation sur les deux enregistrements de V_H pris à 2 heures d'intervalle. Nous avons constaté à l'examen des nombreux enregistrements que la concentration n'a pas un effet prédominant. C'est plus l'intensité du courant que le champ appliqué à l'échantillon qui influe sur le niveau de V_H.

FIG _ 61

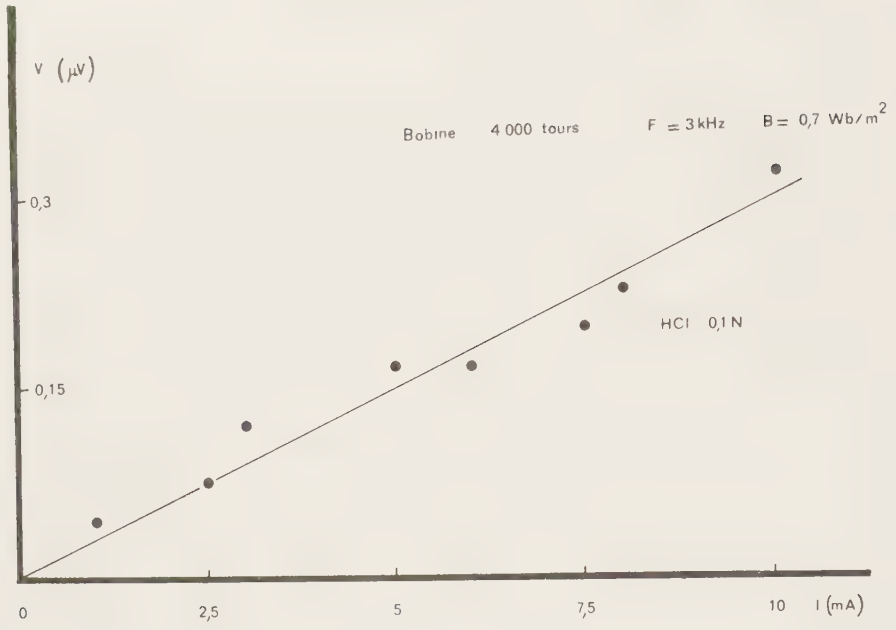
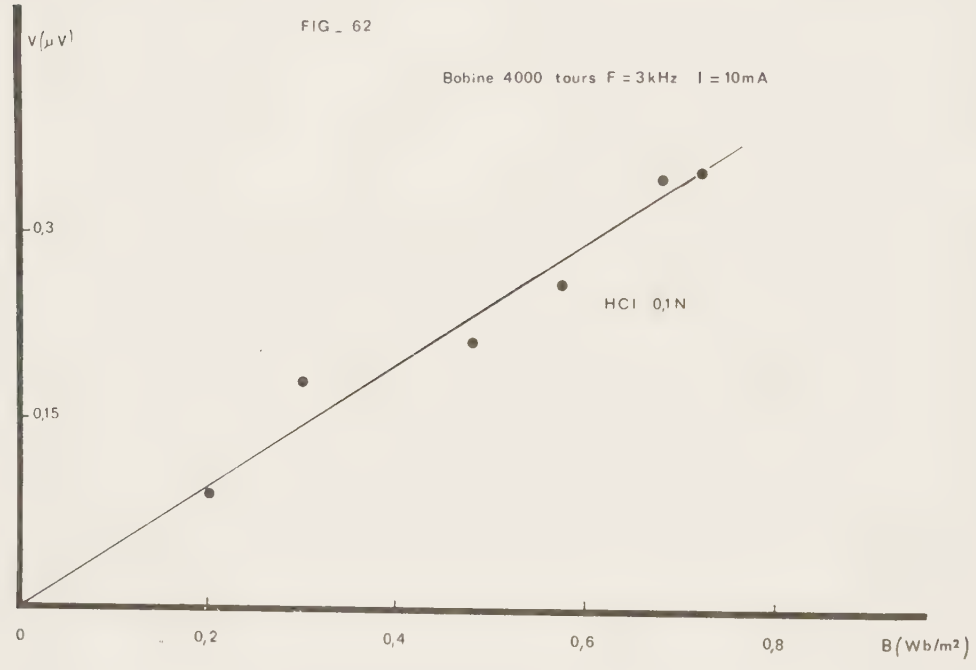


FIG _ 62



Etant donné les difficultés d'ordre expérimental rencontrées il a été nécessaire de faire au minimum 10 remplissages séparés de la cellule pour obtenir une seule valeur de mesure. Nous avons rassemblé dans le tableau E les valeurs moyennes V_H de 10 valeurs de mesure obtenues pour les différents électrolytes étudiés. Nous avons ramené tous les signaux aux normes suivantes :

$I = 10$ mA $\qquad B = 0,7$ Wb/m^2 $\qquad F = 3$ kHz

et concentration : 0,1 N.

	KCl	LiCl	NaCl	$K_4Fe(CN)_6$	HCl
V_H (μV)	0,005	0,015	0,01	0,02	0,2

TABLEAU E -

Dans tous les cas nous avons considéré que le signal de Hall est :

$$V_H = \frac{1}{2} (V_+ \pm V_-)$$

V_+ et V_- étant les signaux obtenus lors de l'inversion de B.

Nous allons dans le prochain chapitre tenter une explication de tous ces résultats à la lumière des différentes théories émises ces dernières années.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS

INTRODUCTION

Nous rappelons que la tension induite dans la bobine de détection est :

$$V_i = K.\ n.\ F.\ I.\ \mu_H.\ B$$

La méthode générale d'interprétation est la suivante. Nous choisissons comme étalon un échantillon de cuivre de 0,1 mm d'épaisseur. La mesure de son coefficient R_H par la méthode classique donne pour la mobilité de **Hall** :

$$\mu_H = 29{,}9.\ 10^{-4}\ m^2.\ V^{-1}\ s^{-1}.$$

A partir de V_i on détermine ainsi le coefficient K. Pour la bobine de 4 000 tours et à la fréquence F = 3 kHz:

$$K = 12{,}4$$

A cette fréquence la résonance propre de la bobine et l'épaisseur de l'échantillon ont une influence négligeable sur K (voir figure 24).

Pour vérifier la validité de la méthode nous effectuons ensuite d'autres expériences sur l'argent à la même fréquence. A l'aide du coefficient K nous obtenons ainsi :

$$\mu'_H = 51{,}9.\ 10^{-4}\ m^2.\ V^{-1}.\ s^{-1}$$

et $R'_H = 8,28.\ 10^{-11}\ m^3.\ A^{-1}.\ s^{-1}$

Des expériences identiques sur l'aluminium donnent :

$\mu''_H = 12,0\ 10^{-4}\ m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$

et $R''_H = 3,39.\ 10^{-11}\ m^3.\ A^{-1}.\ s^{-1}$

Nous constatons que R'_H et R''_H sont en accord avec les valeurs trouvées par d'autres chercheurs (voir tableau F).

Pour étudier l'influence de la résonance propre des bobines sur les résultats nous avons entrepris, pour terminer, l'étude en fréquence sur des échantillons métalliques de même épaisseur (0,1 mm). Les valeurs correspondantes de μ_H ont déjà été reportées dans les tableaux A et B du chapitre III.

Dans le tableau F, il est possible de comparer nos valeurs moyennes de R_H, (mesurées dans le domaine des basses fréquences $F < 30$ kHz) à celles obtenues par les méthodes classiques ainsi qu'aux valeurs théoriques R_o calculées sur la base du modèle de l'électron libre.

Compte tenu des erreurs expérimentales évaluées à 3 % pour les métaux solides, l'accord est toujours satisfaisant. Cependant pour les fréquences $F > 30$ kHz les valeurs de R_H sont assez dispersées. Nous sommes dans le domaine des fréquences intermédiaires signalé par FORTINI et LE BOURGEOIS (24) dans lequel la tension est inversement proportionnelle au produit de la conductivité par l'épaisseur de l'échantillon et croît indépendamment de la fréquence :

	R_o	R_H	T (°K)	Réf.
Cu	- 7,04	- 5,5	293	(24)
	"	- 5,01	292	(76)
	"	- 5,3	290	(77)
	"	- 5,0	300	(78)
	"	- 5,0	293	(*)
Ag	- 10,4	- 8,5	293	(89)
	"	- 9,0	290	(77)
	"	- 8,8	300	(78)
	"	- 8,9	293	(90)
	"	- 8,4	293	(*)
Al	- 3,45	- 3,5	290	(77)
		- 3,5	293	(*)

R_o et R_H en $10^{-11} m^3 A^{-1} s^{-1}$

TABLEAU F

(*) correspond à nos valeurs expérimentales.

$$V = Q_F . K . \frac{I . \mu_H . B}{\sigma . w}$$

où w désigne l'épaisseur de l'échantillon. Le passage de la zone des basses fréquences à la zone intermédiaire ainsi que l'existence de capacités parasites limitent la précision des résultats aux fréquences élevées.

Cette étude préliminaire confirme le bon fonctionnement du système de détection et corollairement les enregistrements obtenus avec le mercure, le gallium et les solutions électrolytiques.

A - CAS DU MERCURE ET DU GALLIUM

La méthode d'interprétation des résultats est la même que la précédente. La mobilité du Hg et du Ga est calculée à partir des valeurs de la tension mesurée par référence à celle obtenue avec le cuivre qui sert d'étalon. Dans l'un et l'autre cas la fréquence de travail est 3 kHz, domaine dans lequel les conditions expérimentales légèrement différentes (cuivre d'épaisseur 0,1 mm et Hg ou Ga 0,5 mm, porte-échantillons non identiques) ne produisent que de légères modifications de couplage. L'étude en fréquence ne peut se faire qu'à partir d'un étalon d'épaisseur rigoureusement identique à celle des échantillons étudiés. Nous choisissons pour cela, le Hg solide, par exemple, de préférence au cuivre. Sa mobilité, obtenue dans les conditions évoquées précédemment, est :

$$\mu_H = 4,5.\ 10^{-4}\ m^2.\ V^{-1}\ s^{-1}$$

Les valeurs expérimentales de μ_H obtenues aux différentes fréquences par les deux types de bobine sont rassemblées dans les tableaux C et D du chapitre III. On remarque que :

- pour $F > 10$ kHz les perturbations apportées par la résonance propre des bobines sont surtout importantes pour le Hg liquide. Ceci apparaissait nettement

sur les graphiques 35 et 42 .

- pour F >30 kHz nous obtenons des valeurs de μ_H systématiquement plus élevées. L'utilisation de fréquences trop élevées n'est donc pas souhaitable à cause des complications dues aux effets de peau et de l'importance des capacités parasites.

Nous avons comparé dans le tableau G les valeurs moyennes de μ_H obtenues pour des fréquences F < 30 kHz.

	$\mu_H \cdot 10^4$ m^2 V^{-1} s^{-1}		
	F < 10 kHz	F < 20 kHz	F < 30 kHz
Hg solide (213° K)	4,5		
Hg liquide (293° K)	0,85	0,92	0,95
Ga solide (293° K)	20	20	21
Ga liquide (313° K)	1,58	1,57	1,58

TABLEAU G

Les valeurs du coefficient de Hall R_H se déterminent à partir de la mobilité de Hall précédente et de la résistivité. La mesure de la résistivité par la méthode de Van der Pauw (voir chapitre II) donne des résultats en bon accord avec ceux de la

littérature compte tenu des erreurs commises sur la détermination de la géométrie de l'échantillon, évaluées à 5 %. Pour cette raison nous avons retenu pour le Hg les valeurs tirées du '' Liquid Metals Handbook '' (79).

Pour le Hg solide :

$$\rho_S = 17,8.\ 10^{-8}\ \Omega.\ m \text{ à } 213°\ K$$

et pour le liquide :

$$\rho_L = 96,3.\ 10^{-8}\ \Omega.\ m \text{ à } 293°\ K$$

Pour le gallium, l'on a pour le solide polycristallin à 293° K, selon Powell (83)

$$\rho_S = 15,05.\ 10^{-8}\Omega.\ m.$$

et pour le liquide à la même température selon Cusack (48)

$$\rho_L = 25,61.\ 10^{-8}\Omega.\ m.$$

Nous avons comparé dans le tableau H les valeurs moyennes de R_H obtenues dans le domaine des très basses fréquences ($F < 10$ kHz) à celles obtenues par différents expérimentateurs utilisant des méthodes classiques. A notre connaissance, seul Le Bourgeois (25) s'est penché sur l'étude du gallium liquide par la méthode de Corbino. Ses travaux relatent des difficultés de stabilisation (en particulier un 0 dérivant rapidement au cours du temps). Dans ce tableau figurent également les coefficients théoriques R_0 calculés d'après le modèle de l'électron libre.

	R'_o	R'_H	Méthode	Référence
Hg liquide	- 7,66	- 7,50	C.C.	(48)
	- 7,66	- 7,35	C.A.	(41)
	"	- 9,34	C.A.	(45)
	"	- 7,58	C.A.	(49)
	"	- 7,00	C.A.	(50)
	"	- 9,20	C.A.	(51)
	"	- 7,00	C.A.	(52)
	"	- 8,18	C.A.	( )
Hg solide	"	- 8 à - 10	C.A.	(45)(81-82)
	"	- 8,0	C.A.	(*)
Ga liquide	- 3,95	-3,91	C.A.	(41)
	"	-3,83	C.A.	(49)
	"	-3,95	C.C.	(50)
	"	-4,10	C.A.	(52)
	"	-3,62	C.A.	(25)
	"	-4,05	C.A.	( )
Ga solide	"	-30	C.A.	(*)

TABLEAU H

- R'_o et R'_H sont égaux, respectivement, aux coefficients R_o et R_H. $10.^{11} m^3 A^{-1} s^{-1}$
- R_o coefficient de Hall d'après le modèle de l'électron libre
- R_H coefficient de Hall mesuré
- (*) correspond à nos valeurs expérimentales.

Etant donné la simplicité du modèle adopté, pour l'interprétation des résultats, l'accord avec la valeur théorique de R_H est satisfaisant pour le Hg solide et liquide et le Ga liquide. Probablement à cause de la structure du gallium solide (orthorombique D_{2h}^{18}) plus complexe que celle des autres métaux, le coefficient R_H ne correspond pas à la valeur de 3 électrons par atome.

R_H varie avec la pureté du métal et surtout avec la température au voisinage du point de fusion. Ceci est une conséquence de ce que nous avons déjà vu au chapitre III à savoir

a) le gallium est facilement maintenu à l'état de surfusion
b) à partir du gallium en surfusion on peut obtenir des phases métastables à la pression atmosphérique.

A cause de l'importance prise par les conditions opératoires il n'est pas étonnant de trouver des valeurs de R_H dispersées pour le gallium solide. Nous avons reporté sur le tableau H la valeur de R_H que nous avons retrouvée plusieurs fois au cours de nos expériences à la température de 273°K.

B - CAS DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

B - I - MOBILITES DE HALL CALCULEES SUR LA BASE DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous procédons de la même manière que pour les métaux liquides : nous comparons les valeurs de la tension mesurée avec les électrolytes (voir tableau E) par référence à celle obtenue avec le Hg solide qui sert d'étalon. Les mobilités obtenues sont rassemblées dans le tableau I , où nous avons porté également les mobilités de Hall calculées à partir des valeurs à dilution infinie des mobilités ioniques μ_+ et μ_- pour des solutions aqueuses.

	Concentration mole/litre	$\mu_+ (m^2.V^{-1}s^{-1})$	$\mu_- (m^2.V^{-1}s^{-1})$	μ_H(th)	μ_H(exp)
KCl	0,1	$7,62.10^{-8}$	$7,91.10^{-8}$	$0,29.10^{-8}$	$0,26.10^{-5}$
NaCl	0,1	$5,19.10^{-8}$	$7,91.10^{-8}$	$2,72.10^{-8}$	$0,6.\ 10^{-5}$
$K_4Fe(CN)_6$	0,1	$7,62.10^{-8}$	$11,5.10^{-8}$	$3,88.10^{-8}$	$1,0.10^{-5}$
HCl	0,1	$36,25.10^{-8}$	$7,91.10^{-8}$	$28,34.10^{-8}$	$12.\ 10^{-5}$

T A B L E A U I Comparaison des mobilités expérimentales obtenues avec quelques solutions électrolytiques, aux mobilités théoriques.

Les signaux que nous avons observés pour les électrolytes sont faibles contrairement à ceux obtenus par différents auteurs (10, 11, 12, 54, 55, 56, 57, 58) qui annoncent des tensions expérimentales de l'ordre du mV alors que dans nos mesures elles ont rarement dépassé le μV.

Avant de passer à l'interprétation théorique il est utile de faire le point sur les principaux résultats expérimentaux publiés depuis 1958 par d'autres expérimentateurs.

Parmi les résultats expérimentaux, il faut faire la distinction entre les mesures faites en courant continu (10, 11, 12, 53 à 58) et celles faites en courant alternatif (7) (13) (32) (86).

B - II - RESULTATS EXPERIMENTAUX OBSERVES EN COURANT CONTINU.

Divers auteurs, dans des expériences avec un courant et une induction magnétique constants, publient des valeurs numériques élevées pour les effets magnétoélectriques dans les solutions électrolytiques.

EBSEEB (9), par exemple, indique des tensions de Hall extraordinairement grandes : V_H = 12 mV pour un courant de commande continu de 30 mA et une induction de 0, 1 Wb/m^2. LAFORGUE-KANTZER (10) publie également des valeurs numériques aussi importantes :

Exemple : V_H = 80 mV avec I = 10 mA et B = 1 Wb/m^2

Les solutions d'acides et de bases s'avèrent plus intéressantes dans la recherche de l'effet Hall du fait des mobilités anormales des ions H^+ et OH^-. D'après les résultats expérimentaux de LAFORGUE-KANTZER (10) le graphique du pH de la solution en fonction de la quantité log. R_H est sensiblement une droite. Au point de vue analytique, il existe donc entre ces deux quantités une relation de la forme :

$$pH = a + b \cdot \log. R_H$$

Pour l'acide sulfurique, l'auteur trouve :

$a = -4$ et $b \sim 1$ (en cgs)

alors qu'à partir de l'expression théorique du coefficient de Hall pour H_2SO_4 :

$a = 1,74$ $\quad b \sim 1$

Il en résulte que la valeur calculée et la valeur mesurée de R_H présentent un écart important :

$$\frac{R_H \text{ (mesuré)}}{R_H \text{ (calculé)}} = 5.10^5$$

Ce sont les ordres de grandeurs donnés par d'autres auteurs.

En effet, MERGAULT et PAGES-NELSON (11, 12) dans leur étude sur HCl, CH_3CO_2H, $H_2C_2O_4$ de concentration 0,1 N trouvent :

$$\frac{R_H \text{ (mesuré)}}{R_H \text{ (calculé)}} = 6.10^4$$

E. MULLER (54) dans son étude sur HNO_3 obtient un rapport de 4.10^4 et L. LECLERQ (55) de son côté pour une étude de H_3PO_4 aboutit à un rapport de 5.10^4 pour une solution de 0,01 N. Le coefficient magnétoélectrique mesuré est toujours 10^4 à 10^5 fois supérieur au coefficient magnétoélectrique calculé.

Nos mesures personnelles par la méthode de Corbino n'ont jamais abouti à des coefficients magnétoélectriques aussi élevés. Tout au plus trouvons nous un rapport, entre la valeur mesurée et calculée du coefficient R_H, 10^2 à 10^3 fois moins important. Au moment de l'interprétation théorique nous ferons une tentative d'explication des phénomènes responsables, à notre avis, des fortes différences de potentiel mesurées par les auteurs précédents.

B - III - RESULTATS EXPERIMENTAUX OBSERVES EN COURANT ALTERNATIF.

Nous devons retenir les résultats obtenus par : PICARD (7) dans les solutions salines , NAIDITCH et al. (86); GERARD, METON et al. (13) dans des solutions diluées d'acide chlorhydrique et azotique; WENDHAUSEN, H., (32) dans des solutions aqueuses de HCl, $H_2 SO_4$, Na OH, Li Cl, Cu SO_4 et l'eau de mer.

E. J. PICARD n'obtient d'effet mesurable que pour le ferrocyanure de potassium et la valeur observée est de l'ordre du μV.

Exemple : $I = 8$ mA $\qquad B = 0,12$ Wb/m^2

$d = 1$ mm

$V_H = 3,9 \ \mu V$

pour une solution de 0,1 équivalent par litre. La fréquence de détection du signal est de 75 Hz.

Ces valeurs expérimentales conduisent à un coefficient de Hall mesuré :

$$R_H = 4. 10^{-6} \ m^3.A^{-1}.s^{-1}$$

Le calcul théorique de R_H, obtenu en assimilant la solution à un milieu conducteur dans lequel deux types de porteurs de charges participent aux phénomènes de transport, donne dans le cas d'un électrolyte binaire 1 - 1 :

$$R_H = \frac{1}{cF} \ \frac{[r-] - [r+]}{[r-] + [r+]}$$

- c désigne la concentration de la solution en équivalent
- F = 96 500 coulombs par équivalent
- r + et r - désignent les rayons de STOKES des ions + et -

Le coefficient calculé pour les mêmes conditions est :

$$R'_H = 2.10^{-7} \quad m^3.A^{-1}.S^{-1}$$

Le rapport :

$\frac{R_H}{R'_H} = 20$, indique que l'effet magnétoélectrique mesuré est encore supérieur à l'effet magnétoélectrique calculé.

Deux interprétations théoriques en sont données. La première, c'est l'interprétation d'ARRHENIUS qui consiste à considérer la concentration réelle des porteurs de charge participant à la conductibilité inférieure à la concentration du soluté. La deuxième, consiste à considérer la mobilité ionique en solution concentrée, différente de celle calculée à dilution infinie. Les deux ne sont pas incompatibles et doivent être prises simultanément en considération.

Par contre les valeurs expérimentales de GERARD, METON et al, WENDHAUSEN, dans les solutions d'acides, sont du même ordre de grandeur que les valeurs théoriques. Cependant, dans les solutions basiques, les résultats de WENDHAUSEN ne s'expliquent que si les ions OH^- ont une mobilité plus grande que celle calculée à dilution infinie.

B - IV - INTERPRETATION THEORIQUE.

Introduction

A cause des difficultés tant expérimentales que théoriques inhérentes à l'état liquide, l'interprétation de la mobilité de Hall d'un électrolyte ne peut être faite qu'à l'aide d'un modèle pré-établi. Ce modèle aussi simple que possible et facilement exploitable devra cerner la réalité d'aussi près que possible et rendre compte de nos résultats expérimentaux.

IV - a - Théories statistiques.

Le problème de l'effet Hall traité dans le cadre de la théorie de KUBO (95), établie en 1957, sur la base de mécanique statistique et ensuite appliqué aux solutions ioniques par FRIEDMANN (30) tient compte des influences interioniques pour le calcul de la conductivité. La théorie montre en particulier que la conductivité de la solution à dilution infinie doit être différente de celle calculée à l'aide de l'effet Hall étant donné que la contribution des influences interioniques réciproques est différente dans les deux cas. Dans les expériences de conductivité, les ions chargés différemment se dirigent en sens opposé tandis que les ions qui produisent le champ de Hall ont une direction de mouvement commune.

La conductivité spécifique d'une solution ionique de concentration c a la forme :

$$\sigma_E = Ac + Sc^{3/2} + Ec^2 \log.c + Jc^2 + \ldots$$

avec $A = \Lambda_o$, conductibilité équivalente limite.

Parmi les autres constantes, indiquons que :

$$S = S_1 \Lambda_o + S_2$$

$$E = E_1 \Lambda_o + E_2$$

$$J = J_1 \Lambda_o + J_2$$

où S_1, S_2, E_1, E_2 ne sont fonctions que des propriétés du solvant (viscosité, constante diélectrique macroscopique). J_1 et J_2 sont en plus fonctions du rayon de collision a.

La relation précédente est l'équation de conductibilité obtenue par FUOSS-ONSAGER (96) à partir du modèle de DEBYE (97). Ce dernier permet en effet de poser le problème des interactions ioniques en solution sous une forme mathématique simple. La combinaison d'une distribution statistique de MAXWELL BOLTZMANN et de la loi de POISSON montre que le potentiel Ψ_j en tout point de l'atmosphère de l'ion j central doit obéir, dans le cas des électrolytes symétriques, à la relation suivante :

$$\Delta \Psi_j = \frac{\kappa^2 \epsilon}{2 q D} \cdot \text{sh} \cdot \frac{\epsilon \Psi_j}{k T}$$

dans laquelle

D désigne la constante diélectrique

T la température absolue

k la constante de Boltzmann

$\epsilon = z/e/$ (z valence, e charge de l'électron)

$q = \frac{\epsilon^2}{2 D k T}$ (distance critique de BJERRUM. c'est à dire la distance à laquelle l'énergie potentielle de deux ions est égale à deux fois l'énergie thermique moyenne).

$\frac{1}{\kappa}$ épaisseur de l'atmosphère ionique de DEBYE.

A l'équation précédente il faut adjoindre les conditions aux limites suivantes :

a) A très grande distance un ion quelconque j est sans action sur les autres ions de la solution.

$$\left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial r}\right)_{r \to \infty} \longrightarrow 0$$

b) La charge totale de l'atmosphère d'un ion j de charge ϵ_j est évidemment égale à $-\epsilon_j$. Dans une solution diluée cette charge de compensation agit comme si elle était distribuée d'une façon continue autour de l'ion j. Cette charge, appelée par DEBYE atmosphère ionique, représente la distribution réelle des ions est située à l'extérieur d'une sphère de rayon a. Il vient donc que :

$$-\epsilon_j = \int_a^\infty 4\pi r^2 \rho_j(r)\, dr$$

où ρ_j (r) est la densité de charge en un point situé à la distance r de l'ion central.

L'idée de FRIEDMANN est d'exprimer la conductivité de Hall par une expression analogue à celle de FUOSS-ONSAGER :

$$\sigma_B = A' c + S' c^{3/2} + E' c^2 . \log.c + J' c^2 + \ldots$$

les coefficients A', S', E', J', étant fonctions des mêmes paramètres que précédemment.

Si du point de vue mathématique le problème est entièrement posé, les calculs sont cependant plus compliqués. En effet la présence d'un champ électrique et d'un champ magnétique simultanés détruit la symétrie sphérique de l'atmosphère ionique. Cette dissymétrie de la distribution des charges a pour conséquence l'apparition d'un champ supplémentaire agissant sur l'ion de référence et le problème consiste à calculer ce champ de relaxation. Il apparaît également l'effet d'électrophorèse représentant l'entraînement du milieu visqueux constitué par le solvant par les ions de l'atmosphère ionique, de sorte que le solvant entourant l'ion de référence se déplace par rapport à celui-

ci dans la même direction mais en sens opposé.

En appliquant la théorie de KUBO pour les solutions faiblement concentrées TRAN CONG KHANH, faisant la distinction entre l'énergie interionique et l'énergie d'activation de conductibilité et tenant compte des interactions solutés-solvant, est conduit à l'expression de la densité de courant suivante :

$$\langle \vec{J} \rangle_E = \vec{E} \sum_j n_j \frac{\epsilon_j^2}{\xi^*_j} \exp (-\beta \Delta E_j)$$

ou n_j représente le nombre d'ions j

ϵ_j la charge de l'ion j

$\beta = \frac{1}{k\ T}$ (k désignant la constante de Boltzmann)

et $\xi^*_j = 6\pi \eta r_{cj}$ le coefficient de frottement de l'ion j, r_{cj} étant le rayon cristallin de l'ion j.

ΔE_j représente l'énergie d'activation de conductibilité. C'est la hauteur de la barrière de potentiel caractéristique de l'espèce ionique j qu'un ion doit franchir pour passer d'une position d'équilibre au sein du solvant à une position d'équilibre voisine.

En identifiant la formule précédente à la relation classique :

$$J = \vec{E} \sum_j n_j \frac{\epsilon_j^2}{\xi_j}$$

où : $\xi_j = 6\ \pi\ \eta\ r_{sj}$,

r_{sj} représentant le rayon de STOKES c'est à dire le rayon de l'ion solvaté ou hydraté.

La connaissance des valeurs des rayons cristallins r_{cj} et des rayons de STOKES r_{sj} permet la détermina-

tion des énergies d'activation de conductibilité ΔE (voir tableau J).

Le calcul de ces dernières, est encore possible à partir de la théorie de SAMOILOV (63). Ce dernier, en partant d'un point de vue cinétique, étudie l'influence des interactions eau-eau et ion-eau sur le mouvement d'une molécule d'eau au sein de la solution. Si τ est le temps moyen où elle reste au voisinage d'une molécule d'eau et τ_i celui où elle interagit avec un ion le type de l'hydratation est déterminé par le rapport $\frac{\tau_i}{\tau}$. L'hydratation est positive si $\frac{\tau_i}{\tau} > 1$ et négative si $\frac{\tau_i}{\tau} < 1$.

SAMOILOV pose :

$$\frac{\tau_i}{\tau} = \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

où ΔE est la différence des énergies d'activations des deux types d'interaction, et établit l'équation

$$\frac{1}{\mu_j} \cdot \frac{d\mu_j}{dT} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D} \cdot \frac{dD}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)}$$

où μ_j est la mobilité de l'ion j

D le coefficient de self diffusion de l'eau

α un coefficient numérique

Cette équation permet de déterminer les valeurs ΔE pour quelques ions monoatomiques. (voir tableau J).

On retrouve le terme " énergie d'activation de conductibilité" introduit sous une autre forme par PAGES-NELSON (12), dans l'expression de la mobilité ionique à partir de l'équation de transfert de BOLTZMANN :

$$\mu = \frac{e\,\tau}{m}\left(1 + (a-1)\,(\beta W + 1) \cdot \exp(-\beta W)\right)$$

τ étant le temps de relaxation de l'ion

m la masse de l'ion

a constante liée à la section efficace de choc

W énergie d'activation de conductibilité.

Ions	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	SO_4^{--}	$Fe(CN)_6^{4-}$
r_c (Å)	0,6	0,95	1,33	0,65	0,99	1,81	1,95	2,16	2,495	2,507	4,35
$\mu . 10^8$ m^2/sV	4,01	5,19	7,62	5,50	6,17	7,91	8,125	7,96	7,40	8,27	11,5
ΔE (k cal/mole) TRAN CONG KHANH	0,82	0,41	0,032	0,59	0,27	- 0,24	-0,3	-0,32	-0,39	-0,44	-0,92
ΔE (kcal/mole) SAMOILOV	0,73	0,25	-0,25	-2,61	0,45	-0,27	-0,29	-0,32			
ΔE (kcal/mole) PAGES-NELSON		10,6	10,3			10,5			10,4		

TABLEAU J

Energies d'activation de conductibilité calculées par TRAN CONG KHANH, SAMOILOV et PAGES-NELSON.

Le tableau J permet de comparer les différentes valeurs et de montrer le caractère ambigu de ΔE. En effet, suivant le modèle adopté, nous sommes conduits à des valeurs très dispersées.

La méthode statistique (61) permet d'expliciter le courant de Hall dans le cas d'une contrainte externe due à l'action combinée du courant électrique et du champ magnétique :

$$\langle \vec{J} \rangle_B = \vec{B} \wedge \vec{E} \sum_j n_j \epsilon_j \mu_j^2 \exp(\beta \Delta E_j)$$

Nous en déduisons le courant total dû à la présence simultanée du champ électrique et de l'induction :

$$\langle \vec{J} \rangle_T = \langle \vec{J} \rangle_E + \langle \vec{J} \rangle_B$$

ce qui nous donne le coefficient de Hall

$$R_H = \frac{\sigma_B}{\sigma_E^2} = \frac{\sum_j n_j \epsilon_j \mu_j^2 . \exp \beta \Delta E_j}{\left(\sum_j n_j \epsilon_j \mu_j\right)^2}$$

et la mobilité de Hall :

$$\mu_H = R_H \sigma_E = \frac{\sum_j n_j \epsilon_j \mu_j^2 \exp \beta \Delta E_j}{\sum_j n_j \epsilon_j \mu_j}$$

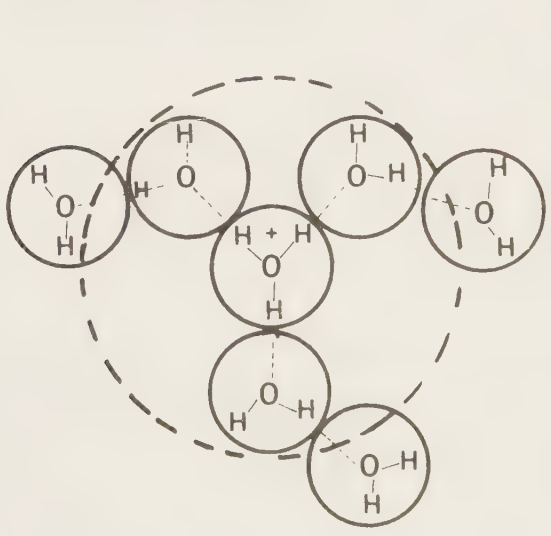
Il est possible d'écrire cette expression sous d'autres formes en utilisant, par exemple, à la place des mobilités soient les conductivités à dilution infinie $\Lambda_o = F \Sigma \mu_j$, soient les rayons de STOKES r_{sj}, reliés aux rayons cristallins r_{cj} par la relation :

$$\frac{r_{sj}}{r_{cj}} = \exp \Delta E_j$$

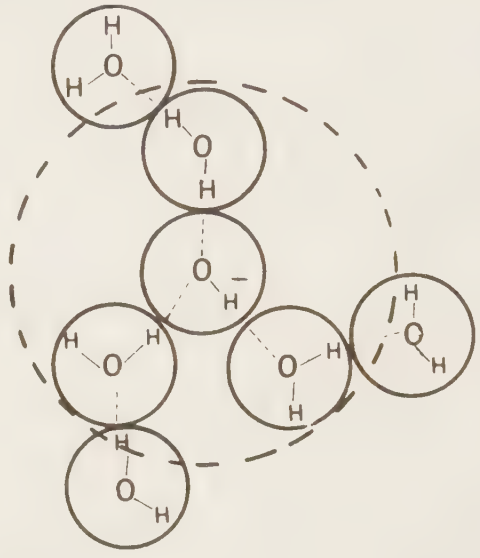
IV - b - Modèle du proton "activé"

En solution aqueuse les ions H^+ et OH^- présentent une mobilité nettement supérieure à celle des autres ions. Cette mobilité anormale de H^+ et OH^- a été discutée par plusieurs auteurs. L'ion hydronium H_3O^+ est souvent introduit à la place de l'espèce H^+, solvatée par un nombre indéterminé de molécules d'eau. H_3O^+ n'est le plus souvent qu'un modèle car à chaque instant, le proton peut se fixer sur n'importe quelle molé-

cule d'eau. Il est en effet généralement admis de considérer l'eau comme constituée de zones organisées ayant la structure de la glace. Chaque molécule est entourée par quatre voisines se trouvant à une distance de 2,76 Å. Ces "grappes" ont des durées de vie très courtes, de 10^{-10} à 10^{-11} s et se forment ou se détruisent suivant les perturbations locales d'énergie. EIGEN et DE MEYER (64) on présenté un modèle schématique de l'arrangement possible des molécules d'eau autour des ions H_3O^+ et OH^-. Nous les présentons ci-dessous. L'arrangement envisagé est tétraédrique, en raison de l'angle de liaison entre les 2 atomes d'hydrogène et celui d'oxygène de l'ordre de 109°.



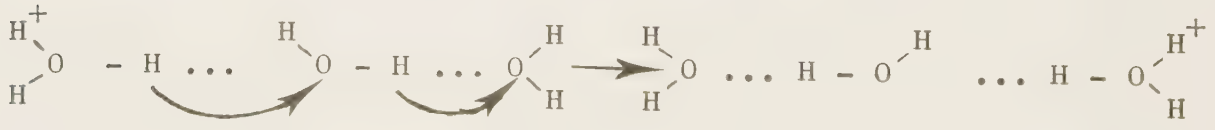
H_3O^+



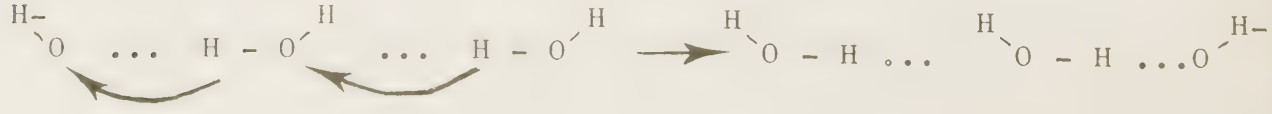
OH^-

Pour expliquer les mobilités anormales de H_3O^+ et de OH^- on reprend souvent la vieille théorie de GROTTHUS.

Un des protons de H_3O^+ peut sauter le long d'une liaison hydrogène pour se combiner à la molécule d'eau adjacente.



De même un proton d'une molécule d'eau peut sauter le long d'une liaison hydrogène pour se combiner avec un ion OH^-.



Le proton en effectuant ces '' sauts '' brusques donne l'impression d'une grande mobilité apparente. Nous pouvons encore considérer qu'à chacun de ces sauts, le proton H^+ passe d'un site où son énergie potentielle est minimum à un autre. Le proton doit donc franchir '' une barrière de potentiel '' variable d'un passage à l'autre dont la valeur moyenne est ΔE. Pour franchir cette barrière le proton doit donc acquérir une énergie d'activation égale à ΔE.

Pour expliquer la mobilité anormale de l'ion hydrogène GLASSTONE (65) est amené à envisager pour cet ion, une conductibilité normale due au proton solvaté H_3O^+ et une conductibilité protonique nucléaire. La conductibilité normale du proton solvaté H_3O^+ est due au fait qu'il présente une conductibilité du même ordre de grandeur que celle des autres ions dans des solvants autres que l'eau. La partie anormale de la conductibilité est due au transfert d'ions H^+ entre deux molécules d'eau à l'intérieur d'une liaison hydrogène. La hauteur de la barrière de potentiel, séparant les deux états, est évaluée à partir des courbes d'énergie potentielle pour l'énergie du proton dans les deux états. En se basant sur les travaux de GLASSTONE, TRAN CONG KHANH (61) a montré que l'énergie d'activation du proton solvaté est de 72,5 10^{-4} eV et 0,295 eV celle du proton sec. Pour l'ion hydroxyle la valeur annoncée par l'auteur est de 0,248 eV.

L'existence de protons activés au sein de la solution permet de simplifier considérablement l'expression de la mobilité de Hall précédente. Elle se réduit désormais à la relation suivante :

$$\mu_H = \frac{n_k \quad \epsilon_k \quad \mu_k^2 \quad \exp \beta \Delta E_k}{n_k \quad \epsilon_k \quad \mu_k}$$

$$\mu_H = (\mu_H)_{\text{classique}} \cdot \exp \beta \Delta E_k$$

Nous trouvons donc, dans la théorie statistique, que la mobilité de HALL est le produit de la mobilité classique par un facteur exponentiel tenant compte de l'énergie d'activation de conductibilité.

IV - c - Modèle de l'électrolyte assimilé à un plasma faiblement ionisé.

Ce modèle est souvent proposé pour expliquer les propriétés galvanomagnétiques des solutions électrolytiques. Ce modèle n'est pas facilement applicable car la théorie présente de grandes difficultés et exige un grand nombre d'approximations. Nous exposerons donc succintement les traits essentiels de ce modèle, et nous utiliserons certaines de ses conclusions pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Le problème sera uniquement considéré de façon macroscopique car les grandeurs qui interviennent dans les résultats expérimentaux sont des quantités macroscopiques. Pour l'approche microscopique, on peut se reporter aux travaux de FALKENHAGEN et de FRIEDMANN (30) - (66) qui conduisent à des expressions plus élaborées du modèle.

Comme dans les plasmas faiblement ionisés, on peut supposer que dans les électrolytes, les ions perdent une grande part de leur individualité pour présenter un comportement collectif, par le jeu des forces électrostatiques. On peut supposer également, si la neutralité électrique est perturbée, que l'électrolyte revienne à l'état d'équilibre en effectuant des oscillations. Nous supposons que le mouvement des ions joue un rôle important surtout en présence d'un champ magnétique statique. Les équations de MAXWELL relient à chaque instant les différentes grandeurs physiques existant en chaque point du milieu :

$$(1) \qquad \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$(2) \qquad \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$(3) \qquad \vec{\nabla} . \vec{B} = 0$$

$$(4) \qquad \vec{\nabla} . \vec{D} = 0$$

Nous ajoutons également l'équation de conservation de la charge appelée également '' équation de continuité ''.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} . \vec{J} = 0$$

Dans nos expériences, l'échantillon de liquide électrostatique est soumis à un champ électrique alternatif : $\vec{E} = \vec{E}_o . e^{j\omega t}$ ainsi qu'à un champ magnétique statique d'induction B.

L'équation (1) devient en multipliant les deux membres par $\vec{\nabla} \wedge$:

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) = - \mu_o \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \wedge \vec{H}) = - \mu_o \frac{\partial}{\partial t} (\vec{J} + \varepsilon_o \frac{\partial \vec{E}}{\partial t})$$

Nous sommes conduits à l'équation suivante :

$$\nabla^2 E + \frac{\omega^2}{c^2} E = j\omega \mu_o I + \frac{1}{\varepsilon_o} \nabla \rho$$

Nous allons considérer que la fréquence moyenne de collision des ions avec les particules neutres est supérieure à la fréquence moyenne de collision des ions entre eux.

Considérons par exemple un électrolyte symétrique I - I comprenant N ions,

N_1 ions chargés positivement

N_2 ions chargés négativement

et N_o molécules neutres telles que $N_o \gg N$

Si V est le volume du système,

la densité des ions + est $n_1 = \frac{N_1}{V}$

la densité des ions - est $n_2 = \frac{N_2}{V}$

La conductivité de l'électrolyte est exprimée normalement par :

$$\sigma = n_1 e \mu_1 + n_2 e \mu_2 = \sigma_1 + \sigma_2$$

σ_1 est la conductivité spécifique des ions positifs

σ_2 est la conductivité spécifique des ions négatifs

μ_1 mobilité des ions positifs

μ_2 mobilité des ions négatifs

Si le champ électrique alternatif et le champ magnétique d'induction constante agissent simultanément sur les ions de l'électrolyte nous pouvons faire le bilan de l'accroissement de la quantité de mouvement des ions contenus dans l'unité de volume.

$$(5) \qquad n_1 m_1 \frac{\partial \vec{\bar{v}}_1}{\partial t} = \bar{n}_1 e (\vec{E} + \vec{\bar{v}}_1 \wedge \vec{B}) + \vec{\rho}_{1n}$$

$$(6) \qquad n_2 m_2 \frac{\partial \vec{\bar{v}}_2}{\partial t} = \bar{n}_2 e (\vec{E} + \vec{\bar{v}}_2 \wedge \vec{B}) + \vec{\rho}_{2n}$$

$\vec{\bar{v}}_1$ et $\vec{\bar{v}}_2$ sont les vitesses moyennes des ions dans l'unité de volume. n_1 et n_2 densité moyenne de chaque type d'ions.

$\vec{P}_{1n}$ et $\vec{P}_{2n}$ désignent les gains de quantité de mouvement dans les collisions des ions avec les molécules neutres. Pour déterminer exactement ces gains de quantité de mouvement il faudrait connaître la loi d'interaction entre les particules et faire appel aux théories microscopiques. Nous poserons cependant :

$$\vec{P}_{1n} = -\nu_{1n}\ \bar{n}_1\ m_1\ \vec{\bar{v}}_1$$

$$\vec{P}_{2n} = -\nu_{2n}\ \bar{n}_2\ m_2\ \vec{\bar{v}}_2$$

ν_{1n} et ν_{2n} peuvent être interprétés comme les fréquences de collision des ions avec les molécules neutres.

Ces équations de transport de la quantité de mouvement permettent d'exprimer les vitesses des ions en fonction du champ électrique, et de déterminer les tenseurs de conductibilité et de constante diélectrique.

Comme dans les plasmas faiblement ionisés, il est possible de décomposer le courant total $\vec{J}_T$ intervenant dans les équations de MAXWELL en un courant $\vec{J}$ dû à la conduction des ions et un courant de déplacement $\vec{J}'$ dû au solvant polaire.

En l'absence d'induction et en présence d'un champ électrique alternatif :

$$\vec{E} = \vec{E}_o . \exp j\omega t$$

on peut montrer à partir des équations (5) et (6) que :

$$\vec{J} = \vec{E} \sum_i \frac{n_i\ e_i\ \mu_i}{1 + j\omega\tau}$$

en faisant intervenir toutes les espèces d'ions présentes dans l'électrolyte

Le courant de déplacement est :

$$\vec{J}' = j\omega\ \varepsilon_o\ \varepsilon_r\ \vec{E}$$

Nous supposons la dispersion de la constante diélectrique négligeable.

Nous avons donc :

$$(7) \qquad \vec{J}_r = \vec{F} \sum_i \frac{n_i e_i \mu_i}{1 + j\omega\tau} + j\omega \varepsilon_o \varepsilon_r \vec{E}$$

L'expression précédente est l'équation d'un circuit électrique '' équivalent '' comprenant résistance, self et capacité, c'est donc un circuit oscillant. Des tentatives d'interprétation d'un tel circuit ont été données par LAFORGUE et MUXART et plus récemment par SCULFORT. Ces auteurs montrent que des phénomènes de résonance prennent naissance dans un tel circuit pour des fréquences égales aux fréquences propres de la masse de l'électrolyte. De telles hypothèses nous amènent à repenser le schéma équivalent d'une cellule électrolytique. En effet le schéma classique équivalent est souvent symbolisé par un circuit ne comprenant que des résistances et des capacités (figure 64).

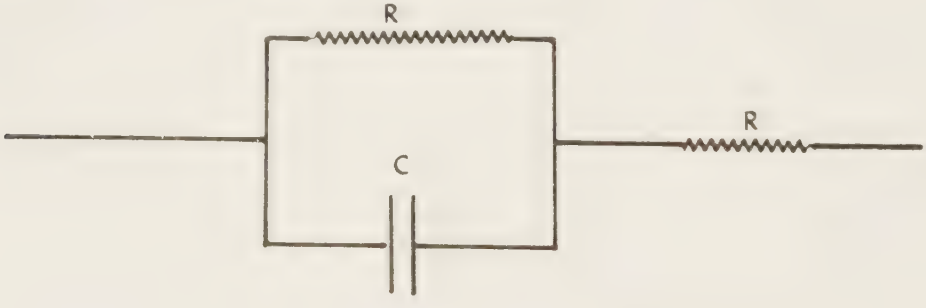


FIG. 64

où R' représente la résistance du bain électrolytique et R et C les phénomènes aux électrodes.

On néglige dans cette représentation l'impédance faradique en parallèle avec R et C qui caractérise les phénomènes d'électrolyse.

Ce schéma, déjà utilisé par plusieurs auteurs, représente la cellule alimentée en courant alternatif.

Si nous supposons un schéma équivalent R, L, C pour la cellule électrolytique, une résonance devient théoriquement possible. Cependant la localisation de l'inductance est discutée. EPELBOIN, SCHUMANN, CHALIN et PICARD (69 à 72) interprètent les inductances qu'ils observent en considérant uniquement une dispersion diélectrique dans la couche double. Cette hypothèse serait justifiée par le fait que les ions en solution, du fait de leur hydratation et de la faible intensité du champ alternatif auquel ils sont soumis, doivent vibrer avec une amplitude du second ordre par rapport à celle de la couche d'ion adsorbée. Par contre, LAFORGUE, MUXART et SCULFORT (67) - (68) localisent l'inductance dans la solution d'électrolyte. SCULFORT propose le schéma équivalent suivant (fig. 65) d'une cellule électrolytique pour rendre compte des phénomènes de résonance dans des solutions d'acide chlorhydrique en solvant mixte eau-méthanol.

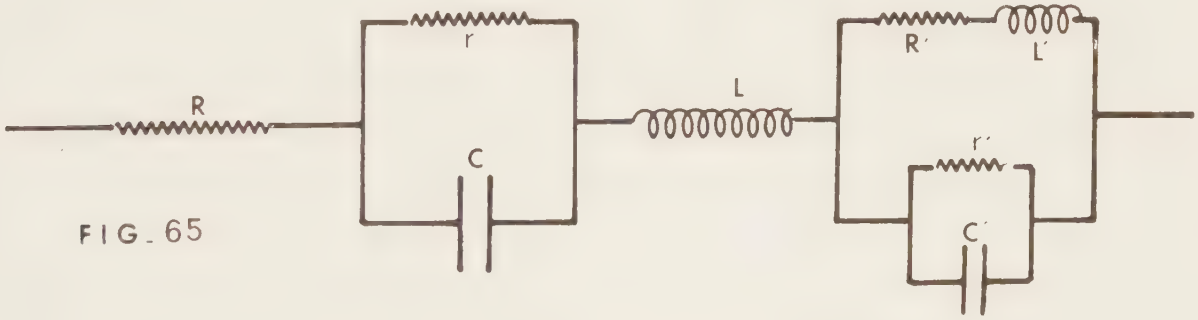


FIG. 65

D'après un tel schéma équivalent la détermination théorique de la fréquence propre de la masse d'électrolyte est complexe. Les équations exactes sont difficiles à écrire et entraînent rapidement des calculs inextricables. De plus, ces schémas peuvent varier selon les électrolytes et les électrodes considérés. L'action d'un champ magnétique d'induction B accentue encore la complexité du problème.

B - V - DISCUSSION.

Les théories précédentes présentent de grandes difficultés et exigent un grand nombre d'approximations. Les expressions générales et les calculs sont fréquemment obtenus dans le cas limite de la dilution infinie ou pour une faible concentration finie. Or les solutions que nous utilisons dans nos expériences sont des solutions concentrées. Pour les grandes concentrations nous avons l'influence de l'association des ions et les théories cinétiques de la conductibilité deviennent improbables. Il semble en effet difficile d'appliquer pour ces solutions des équations cinétiques valables pour les solutions à dilution infinie. De plus si nous supposons qu'il n'existe dans ces solutions aucun gradient de concentration, nous pouvons concevoir que les molécules de solvant se déplacent avec les ions. Nous sommes alors conduits à un mouvement relatif du solvant par rapport à la partie non dissociée de l'électrolyte. Les molécules neutres d'électrolyte sont également transportées par les ions. Si nous ajoutons l'effet de relaxation correspondant au temps nécessaire pour reformer l'atmosphère ionique autour d'un ion central, il n'est pas possible de considérer que les ions seuls sont en mouvement dans les solutions concentrées. Nos premières expériences avec les solutions aqueuses, NaCl LiCl, $K_4 Fe(CN)_6$ faisaient apparaître des signaux parasites 10^4 à 10^5 fois supérieurs au signal calculé à partir des mobilités des ions données par les tables. Ces signaux mettaient en évidence la linéarité de la tension avec I et l'absence de déphasage du signal de 180 ° lors de l'inversion de B. On peut faire un rapprochement entre ces signaux qui ne peuvent être que des signaux parasites et les résultats numériques élevés obtenus par les expérimentateurs cités précédemment dans les expériences avec un courant et une induction magnétique constants : la variation linéaire avec J ne prouve nullement qu'il

s'agisse d'un phénomène du type de Hall. Le vrai signal doit être linéaire avec J et B et se déphaser de 180° lors de l'inversion de B. Les résultats numériques élevés ne sont pas dus à des effets du type " effet Hall" mais plutôt à des mécanismes de phénomènes magnétohydrodynamiques dont l'explication a déjà été fournie par Picard (7) et Poupon (53). Ces effets perturbateurs existent donc vraiment dans les solutions électrolytiques aussi la tension électrique observée dans l'effet magnétoélectrique doit tenir compte des variations de concentration des phénomènes de turbulence et des déformations de courant dans la solution. En conclusion il paraît peu probable, dans des expériences avec un courant et une induction magnétique constants, que la lecture du millivoltmètre indique la valeur de la tension de Hall. On peut toujours craindre que les sondesutilisées pour la détection du phénomène répondent plus aux différences de potentiel électrochimiques qu'aux différences de potentiel électriques dans la solution. Qu'on nous permette d'insister sur le fait important suivant qui est, à notre avis, fondamental : le remplacement des sondes de détection par une bobine extérieure à l'échantillon constitue le principal intérêt de notre méthode.

Nous avons déjà vu dans le chapitre précédent le long cheminement qui nous a amené à réduire les tensions parasites à un niveau acceptable et à prendre avant chaque expérience les précautions élémentaires suivantes :

- la cellule est maintenue sur un socle rigide et isolée des pièces polaires pour empêcher toute vibration.

- la fréquence du champ de commande alternatif est choisie suffisamment élevée ($F > 1$ k HZ) pour éviter les phénomènes d'électrolyse et de dégagement gazeux aux électrodes. De plus l'utilisation d'un courant alternatif diminue la circulation d'un facteur $\frac{1}{1 + j\omega\tau}$

- l'intensité du champ de commande ne doit pas être trop élevée car c'est elle qui détermine l'échauffement de l'échantillon. La thermostatisation du liquide prend alors une importance considérable dans les mesures car les gradients de température donnent naissance à des écoulements qui se superposent au mouvement des ions. D'autre part, avec des intensités de champ de commande trop élevées ($\rangle$ 2V/cm) les processus dynamiques aux électrodes développent aux bornes de la bobine des tensions difficiles à compenser.

- la pureté des solutions électrolytiques dont nous avons déjà indiqué l'importance, les bulles d'air et les impuretés modifient la géométrie de l'échantillon.

Une fois toutes ces précautions prises, les tensions que nous observons dans les solutions salines sont très faibles (de l'ordre du nanovolt) aussi l'effet est difficilement détectable. Les solutions d'acide chlorhydrique sont, de toutes les solutions étudiées, celles qui présentent le plus grand effet observé dépassant nettement le seuil de détection. Ces résultats venant après de nombreuses expériences préliminaires nous permettent d'affirmer que l'effet observé n'est pas dû à un signal parasite. En effet, les mesures effectuées tout d'abord avec les métaux solides et ensuite avec les métaux liquides ont apporté une confirmation de la validité de notre dispositif expérimental. Grâce à la sensibilité de notre système de détection, nous avons mesuré des signaux très faibles avec les solutions salines ne présentant pas la démodulation du signal de 180° lors de l'inversion de B, mais seulement une variation d'amplitude. En revanche, avec les solutions d'acide chlorhydrique nous observons la proportionnalité du signal avec I et B et surtout le déphasage du signal de 180° lors de l'inversion de B correspondant à une similitude de comportement avec les métaux liquides et ce point

est fondamental car il nous permet d'affirmer que l'on mesure dans les électrolytes un effet analogue à l'effet Hall dans les métaux.

La mobilité de Hall moyenne mesurée pour HCL est :

$$\mu_H = 1,2\ 10^{-4}\ m^2 V^{-1} s^{-1}$$

Elle ne s'explique que si les ions H^+ ont une mobilité 10^2 fois supérieure environ à celle donnée par les tables. Aussi nous avons cherché à expliquer ce résultat en faisant appel aux deux modèles d'interprétation proposés.

Si nous adaptons le modèle du proton activé au calcul de l'énergie d'activation de conductibilité, nous avons vu, précédemment, que :

$$\left(\mu_H\right)_{exp.} = \left(\mu_H\right)_{thé.} \exp\ (\beta.\ \Delta E)$$

$\beta = \frac{1}{kT}$, k désignant la constante de BOLTZMANN

$$k = 1,38.10^{-23}\ J/°K$$

T la température absolue de la solution

$$T = 293°\ K$$

Pour la solution décinormale d'HCl :

$$\exp.\ (\beta.\ \Delta E) = \frac{120}{28,34}\ .\ 10^2$$

d'où $\beta\ \Delta E = 2,3 \log \frac{120}{28,34}\ .\ 10^2$

et $\Delta E = 0,152$ eV

Si 1 eV = 23,1. kcal/mole,

$\Delta E = 3,5$ kcal/mole

Nous avons vu précédemment que la théorie donne pour le '' proton sec '',une énergie d'activation :

$\Delta E = 6,81$ kcal/mole

et nous conduit à une mobilité de Hall :

$$\mu_H = 2,74\ 10^{-2}\ m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$$

soit environ 2.10^2 fois supérieure à celle que nous avons mesurée .

Le modèle du proton excité de façon préférentielle n'étant pas satisfaisant nous avons cherché une explication dans le phénomène de résonance . Il est encore prématuré au point actuel des recherches de localiser ce phénomène de résonance . Bien qu'il s'agisse, peut être, d'une relaxation de la couche double il est très probable que la cellule entière intervienne par sa capacité propre et par la masse même de l'électrolyte . Le calcul complet des fréquences propres de résonance peut conduire à des valeurs dispersées car les paramètres qui interviennent sont très mal connus,à savoir : la concentration, la masse des ions, leur mobilité, leur nombre d'hydratation . De plus ces paramètres sont différents suivant qu'on se situe au niveau des électrodes ou dans la masse de l'électrolyte .

On constate, pour l'instant, que de telles hypothèses peuvent seulement servir de base à l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Cependant, en multipliant nos expériences à différentes fréquences, avec de nombreux électrolytes à différentes concentrations, notre méthode devrait permettre de proposer un mécanisme de la conductibilité dans les électrolytes en solutions aqueuses.

C O N C L U S I O N

Ce travail confirme l'intérêt de la méthode de Corbino pour l'étude de l'effet Hall dans différents milieux en dépit des difficultés de mise au point. Nous avons insisté sur l'importance d'une élaboration soignée des cellules de mesure et sur le système de détection.

Les résultats obtenus pour le mercure et le gallium liquides ainsi que pour le mercure solide ont pu être interprétés en faveur du modèle de l'électron libre. Toutes nos mesures concordent avec les valeurs généralement obtenues par la méthode expérimentale classique. Pour le gallium solide, l'interprétation reste encore très délicate, car sa structure cristalline est plus compliquée que celle de la plupart des métaux. Le gallium reste facilement en surfusion et différentes phases métastables sont obtenues à la pression atmosphérique.

Si la détection du signal se fait sans trop de problèmes avec les métaux liquides il n'en est pas de même avec les électrolytes. La présence de minuscules bulles d'air et d'impuretés, surtout dans les solutions salines, provoquent une dérive de la compensation qui doit être constamment retouchée. De plus, des tensions parasites dues principalement aux effets thermiques et magnétohydrodynamiques masquent souvent l'effet recherché. Le phénomène se manifeste alors si faiblement qu'il est très difficile d'en faire l'étude.

Toutefois, grâce à de nombreuses expériences, nous avons pu mettre en évidence et mesurer un effet Hall dans différentes solutions électrolytiques. Si, pour la majorité des solutions étudiées, l'inversion de l'induction magnétique se

traduit par une variation d'amplitude des signaux, il faut cependant noter qu'avec les solutions d'acide chlorhydrique nous avons obtenu, le plus souvent, des signaux analogues à ceux détectés dans les métaux liquides.

Nous avons tenté une interprétation théorique des résultats obtenus avec les électrolytes à partir de modèles simples. Le modèle du proton activé s'étant révélé insuffisant pour rendre compte des phénomènes observés, nous avons émis des hypothèses sur le comportement possible des électrolytes en solution. Si nous supposons un schéma équivalent R, L, C pour la cellule électrolytique une résonance devient théoriquement possible dans un tel circuit à une fréquence égale à la fréquence propre de l'électrolyte considéré comme un plasma faiblement ionisé. De telles hypothèses peuvent fournir une interprétation de nos résultats expérimentaux.

La poursuite ultérieure de ces recherches au moyen de la méthode de Corbino devrait permettre une étude plus complète de la structure du gallium en fonction de la température et une meilleure connaissance de la conductivité électrique des solutions électrolytiques.

B I B L I O G R A P H I E

(1) HALL, E.H., Phil. Mag., 9, 225, 1880

(2) BAGARD, H., Thèse, Gauthier Villars, PARIS (1893-94)

(3) BAGARD, H., C.R. Acad. Sci. Paris, (1896), 122, 77
J. de Phys., (1896), 3, 5, 499
J. de Phys., (1898), 3, 7, 426
Eclairage Elect., (1898), 5, 15, 98
C.R. Acad. Sci., (1899), 128, 91

(4) CAMPBELLL, L.L, Galvanomagnetic and thermomagnetic effects. The Hall and allied phenomena. Longmans, Green and Co. NEW YORK (1923) Johnson Reprint Corp., NEW YORK LONDRES (1960), 311 p., 618 réf.

(5) FORESTIER, C.R. Acad. Sci. Paris, (1932) 195, 954

(6) WELKER, H., Onde électrique, (1950), 30, 280, 309-316

(7) PICARD, E.J., Thèse, Ed. Chiron, PARIS (1965)

(8) EIGEN, M., et DE MAEYER, L., - The structure of Electrolytic solutions, John Wiley. N.Y. (1959), p. 82

(9) EBSEEB, A.M., (1962), Zh. Fiz. Khim, (1962), 36, 1610

(10) LAFORGUE KANTZER, D., J. de Phys., (1964), 25, 840
Electrochim. Acta, (1965), 10, 585

(11) MERGAULT et PAGES-NELSON, J., (1964), C.R. Acad.Sci., 259, 4656,
C.R. Acad. Sci., (1969), 268

(12) PAGES NELSON, J., (1969), Thèse PARIS

(13) GERARD, P., METON, M., LONGUEVIALLE, C., MORAND. G., et PICH, M., C.R. Acad. Sci.Paris, 1969, 268 C, 888
C.R. Acad. Sci. Paris, 1969, 268 C, 1009
C.R. Acad. Sci. Paris, 1970, 270 C, 369
C.R. Acad. Sci. Paris, 1970 271 C, 121
J. Chim-phys., 1971, 68, 355

(14) JAN, J.P., Solid State Physics (1957), 5, 1

(15) RUSSEL, B.R., et WAHLIG, C., - Rev. Sci. Inst., (1951), 21, 513

(16) BEER, A.C., Galvanomagnetic Effects in semi-conductors, Academic Press, New York and London, (1963)

(17) CORBINO, O.M., Atti. Acad. Nazl. Lincei, (1911), 20

(18) ADAMS, E.P., Proc. Am. Phil. Soc. (1915), 54, 47

(19) ADAMS, E.P., et CHAPMAN, A.K. - Phil. Mag. (1914), 6, 28, 692

(20) POPPELBAUM, W.J., Thèse, Université de Lausanne (1953)

(21) BECK, C.A., Phys. Rev. (1932), 40, 607

(22) PERRIER, A., Helv. Phys. Acta, (1951), 24, 637

(23) KLEINMAN, D.A., et SCHAWLOW, A.L. - J. Appl. Phys, (1960) 31, 12, 2176

(24) FORTINI, A, et LEBOURGEOIS, A.,
J. Phys. Rad. (Appl.) (1962), 23, 163 A
J. Phys., (1964), 25, 11, 175 A

(25) LEBOURGEOIS, A., Thèse 3ème cycle, PARIS (1963)

(26) GOUDET, G., et MEULEAU C. - Semi conducteurs, Eyrolles, Paris (1958)

(27) ZIMAN, J.M., Electrons and Phonons, Oxford University Press, (1960)

(28) GODEFROY, L., et TAVERNIER J.,
J. Phys. Rad., (1960), 21, 249

(29) AIGRAIN, P., et ENGLERT, F., - Semi-conducteurs, Dunod, PARIS, (1958)

(30) FRIEDMAN, H.L., J. Chem. Phys., (1965), 69, 2616
(1965), 42, 450
(1965), 42, 462

(31) READ, P.L., et KATZ, E., - Phys. Rev. Letters, (1960), 5, 446

(32) WENDHAUSEN, H., Z. Phys. Chem. N.F., (1968), 58, 325
Z. Angew. Phys., (1970), 29, 3, 168-172

(33) NEWMAN, D.S., SCHOBER, C., et LAWYER, C.,
J. Electroch. Soc. (1969), 116, 11 1537

(34) PUTLEY, E.H., The Hall effect and related phenomena, Butterworths, London, (1960)

(35) ISENBERG, I., RUSSEL, B.R., et GREENE, R.F.,
Rev. Sci. Inst., (1948), 19, 10, 685

(36) LINDBERG, O., Proceedings of the I.R.E., (1952), 40, 1414

(37) MC KINZIE, H.L., et TANNHAUSER, D.S.,
J. Appli. Phys., (1969), 40, 12, 4954-4958

(38) VOLGER, J., Phys. Rev., (1950), 79, 1023

(39) BUSCH, G., et VOGT, O., - Helv. Phys. Acta, (1954), 27, 241

(40) CHERVILLE, Thèse BORDEAUX (1966)

(41) BUSCH, G., et TIECHE, Y., - Phys. der kond. Mat., (1963) 1, 1, 78-104

(42) NASBY, R.D., et THOMPSON, J.C.,
J. Chem. Phys., (1968), 49, 969

(43) CUSACK, N.E., ENDERBY, J.E., KENDALL, P.W. et TIECHE, Y.,
J. Sci. Instrum., (1965), 42, 256,

(44) KYSER, D.S., et THOMPSON, J.C., - J. Chem. Phys., (1965) 42, 3910

(45) WILSON, E.G., Phil. Mag., (1962), 7, 78, 989- 1001

(46) POLLACK Electrical Engineering (1937), 1169-1176

(47) VAN DER PAUW, L.J., Rev. Tech. Philips (1959), 20, 234

(48) KENDALL, P.W., et CUSACK, N.E., - Phil. Mag., (1960), 5, 100

(49) GREENFIELD, A.J., Phys. Rev. Letters, (1966), 16, 6

(50) DUTCHAK, Y.I., STETSKIV, O.P., et KLYUS, I.P.,
Soviet Phys. Solid State, (1966), 8, 455

(51) SUCHANNEK, R.G., Rev. Sci. Inst., (1966), 37, 589

(52) ANDREEV, A.A., et REGEL, A.A., Fiz. Tverdogo Tela, (U.S.S.R.), 1966, I, 455

(53) POUPON, A., Electrochimica Acta (1970), 15, 837-847, C.R. Acad. Sci. (1970), 270, 1333-1336

(54) MULLER, E., D.E.S. Lyon, (1966)

(55) LECLERCQ, L., Rapport de D.E.A., Reims (1966)

(56) OLIVIER, A., D.E.S. Reims, (1967)

(57) OLIVIER, A., NICOLLIN, C., LAFORGUE KANTZER, D., Annales Université de Reims et A.R.E.R.S. (1968), 6, 14

(58) OLIVIER, A., NICOLLIN, C., - C.R. Acad. Sci. PARIS, (1969), 269, 733
(1970), 270, 772
(1970), 270, 1500

(59) PERRAULT, G., C.R. Acad. Sci. (1961), 252, 4145

(60) FRENKEL, J., Kinetic theory of liquids, (1947), Oxford, CLarendon Press.

(61) TRAN CONG KHANH Thèse de 3ème cycle, Lyon (1969)

(62) TRAN CONG KHANH, LAFORGUE KANTZER, D.A., Trav. Méca. ondul appliquées, Villeurbanne, (1970), 6

(63) SAMOILOV, O.Y., Structure of Aqueous Electrolyte solutions and the hydratation of the Ions. (Acad. Sci. U.S.S.R. Moscou (1957))

(64) EIGEN, M., et DEMEYER, L., - The structure of Electrolytic solutions, JOHN WILEY, N.Y. (1959)

(65) GLASSTONE, S., LAIDLER, K.J., et EYRING, H., The theory of Rate Processes (Mc Graw Hill, New York, (1941))

(66) FALKENHAGEN, H., et EBELING, W., Annalen der Physik, (1963), 7, 10

(67) LAFORGUE KANTZER, D., et MUXART, M., Electrochimica Acta, (1964), 9, 151-170

(68) SCULFORT, J. L. , Communication à l'A.R.E.R.S. Séance du 7 Mai 1969

(69) EPELBOIN, I. , et SCHUHMANN, D., Comm. Soc. Chim. Phys. (1962)

(70) CHALIN, C., Thèse Paris (1954)

(71) PICARD, E. J., Diplôme d'études supérieures, Paris, 1957)

(72) CHALIN, C., PICARD, E. J. ; - C.R. Acad. Sci., (1957), 245, 1236
(1957), 245, 1309
(1957), 245, 1418

(73) BOSIO, L. , DEFRAIN, A., EPELBOIN, I., et VIDAL, J. , J. Chim. Phys., (1968), 65, 719

(74) BOSIO, L., DEFRAIN, A., - Acta Cryst., (1969), B 25, 995

(75) HOLZAPFEL, W., Z. Phys. Chem., (1968), 59, 166

(76) MATSUDA, T., Journal of Physics and Chemistry of Solids, (1969), 30, 4, 859-871

(77) OLSEN, J. L. , Electron Transport in Metals, Interscience Publishers, (1962)

(78) DUGDALE, J. S. , et FIRTH, L. D. , Phys. Kondens. Materie, (1969) 4 , 355 - 374

(79) LYON, R. N. , Liquid Metals Handbook (1952)

(80) MERCOUROFF, W. , Aspects modernes de la physique des solides. Masson, édit., Paris, (1969)

(81) SERDUKE, J. T. ; et FISHER, T. F., Phys Rev., (1932), 39, 831.

(82) TAKEUCHI, S. , et ENDO, H., Trans. Japan Inst. Metals (1961), 2, 243,

(83) POWELL, R.W., Proc. Roy Soc., (1951) A 209, 525

(84) MARCH, N. H. , Liquid Metals, Peryamon Press, (1968)

(85) KIKOIN, J., et FAKIDOW, I., (1931), Z.Phys., 71, 393

(86) NAIDITCH, S., et al., Research and Develop. progress Report. 223, (1966) Office of Saline Water U.S.A.

(87) FISHER, I.Z., Sov. Phys. Solid State, (1959), 1, 171.

(88) BOSIO, L., Thèse d'Etat, Paris (1965)

(89) WORTMANN, J. Ann. Physik., (1933), 18, 233

(90) KOSTER, W., HAGMANN D. et SAEGER, K.E., Z. Metallkd., (1963), 54, 619

(91) FAKIDOV, J. Phys. U.R.S.S., 7, 677 (1935)

(92) ALLGAIER, R.S., Phys. Rev., 1969, 185, 1, 227-244
1970, 2, 6, 2257

(93) VELLY, J.P., C.R. Acad. Sci. Paris, 1969, 269 C, 1476

(94) PICARD, E.J., VELLY, J.P., MARTIN, A.M., C.R. Acad. Sci. Paris, 1970, 271 1044

(95) KUBO, R., Statistical Mechanics (North Holland Amsterdam 1965)

(96) FUOSS, R.M., et ACCASCINA, F. Electrolytic conductance Intersci. Publ., New York, London 1959, 279 P

(97) DARMOIS, E., et G., Electrochimie théorique, Masson et Cie, 1960, 239 P,

VU
Le Président du Jury

P. JOHANNIN

VU
Le Directeur
de l'U.E.R.
Matière et Mer
de BREST

A. LUCAS

VU et PERMIS D'IMPRIMER
Brest, le mai 1971
Le Président de l'Université
de Bretagne Occidentale,

R.F. LE BRIS